

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAVEL DE MORAES TELLES ARAUJO



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DA LIGA  
SEMICONDUCTORA AMORFA  $\text{SnSe}_9$

CURITIBA

2018

RAVEL DE MORAES TELLES ARAUJO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DA LIGA  
SEMICONDUCTORA AMORFA  $\text{SnSe}_9$

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Daum Machado

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- A663s    Araujo, Ravel de Moraes Telles  
            Síntese e caracterização estrutural e óptica da liga semicondutora amorfa SnSe<sub>9</sub> / Ravel de Moraes Telles Araujo – Curitiba, 2018.  
            53p. : il. [algumas color.] ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.  
            Orientador: Kleber Daum Machado  
            Bibliografia: p. 50-53.
1. Espectroscopia. 2. Substancias Amorfas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Machado, Kleber Daum. III. Título.

CDD: 537.622

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RAVEL DE MORAES TELLES ARAUJO** intitulada: "**Síntese e Caracterização Estrutural e Óptica da Liga Semicondutora Amorfa SnSe<sub>9</sub>**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

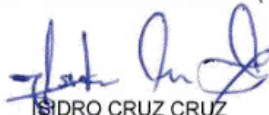
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 31 de Julho de 2018.



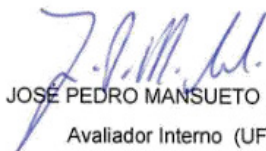
KLEBER DAUM MACHADO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



SIDRO CRUZ CRUZ

Avaliador Externo (UFPR)



JOSE PEDRO MANSUETO SERBENA

Avaliador Interno (UFPR)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Em especial,

Ao meu pai Antonio, que sempre me incentivou nunca desistindo de nenhum dos meus sonhos. O maior amigo da minha vida;

À minha mãe Tania, que sempre esteve preocupada comigo e me acompanhou onde quer que eu fosse;

À minha noiva Priscilla, que me ajudou incansavelmente em todo meu mestrado e por toda paciência, cuidado e carinho, minha eterna companheira;

Ao meu amigo-irmão Leonardo, por todo suporte e ajuda durante todo meu mestrado;

Ao meu tio-padrinho Arizona e família, por todo suporte dado na minha caminhada e pelas boas conversas sobre os mais variados assuntos;

Aos meus amigos de longa data, Marcelo, Sergio, Vinicius, Rodrigo, Eduardo, Camila, Érica, Alessandro, Otavio, Antonio, Luiz B., Luiz R., que sempre foram e sempre serão grandes amigos;

Aos amigos da física, pelas adversidades passadas e superadas juntos. Principalmente à Mariana e à Carlla, companheiras de laboratório durante o meu mestrado;

Aos amigos do 1º BITI, pelo companheirismo nas batalhas enfrentadas, e a dedicação sempre presente no grupo. Em especial ao Pina e ao Frango pela madrugada passada procurando por antigas referências para este trabalho.

Ao meu orientador Kleber Daum Machado, pela oportunidade que me deu, mesmo sem bolsa, lá em 2011, quando eu era praticamente um calouro, e, a partir disso, desenvolvemos muitas coisas fantásticas juntos;

Aos professores Irineu, Neide e Sandro, por todo suporte acadêmico que me deram;

À CNPq pelas bolsas de graduação e mestrado, que foram fundamentais para o meu desenvolvimento acadêmico;

Ao LNLS pelo apoio técnico e financeiro, sendo possível realizar as medidas de EXAFS;

Aos professores do Departamento de Física da UFPR pela formação acadêmica.

*"A paz em nós não resulta de circunstâncias externas e sim da  
nossa tranquilidade de consciência no dever cumprido."*

Francisco Cândido Xavier

## RESUMO

No presente trabalho é apresentado um estudo sobre a síntese e caracterização da liga calcogênica amorfa (LCA)  $\text{SnSe}_9$  em forma de pó. Para sintetizar esta liga foi utilizada a técnica Moagem Mecânica (MM), processo que consiste em colisões entre esferas de aço e o material envolto em atmosfera de argônio. Para caracterizar as propriedades físicas desta liga, foram utilizadas as técnicas *Extend X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia Fotoacústica (EF). A técnica EXAFS permitiu a obtenção das características estruturais da liga, tais como distâncias médias interatômicas, números médios de coordenação, desordem e assimetria (estrutural e térmica) das funções de distribuição de pares (obtido através da análise de cumulantes utilizando o modelo de Einstein), inclusive a reconstrução destas funções, temperaturas de Einstein, constantes de mola efetiva e constantes anarmônicas, sendo que os dados foram obtidos em quatro temperaturas,  $T = 120 \text{ K}$ ,  $160 \text{ K}$ ,  $230 \text{ K}$  e  $300 \text{ K}$ . Por meio de DRX, utilizando um difratômetro convencional, verificou-se a amorfização do material. Esta verificação está de acordo com a análise do módulo da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, que mostra que a liga é amorfa. Com a técnica EF, foi obtido o *gap* óptico da liga  $\text{SnSe}_9$ , que ocorre na região do infravermelho próximo.

*Palavras chave: Moagem Mecânica. EXAFS. DRX. Espectroscopia Fotoacústica. Ligas amorfas.*

## ABSTRACT

In this work is presented a study about the synthesis and characterization of the chalcogenide alloy glass  $\text{SnSe}_9$  in powder form. To synthesize this alloy, it was used the Mechanical Alloying technique (MA), process that consist in collision between steel spheres and the powder in an argon atmosphere. To characterize the physical properties of this alloy, it was used Extend X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) technique, X-Ray Diffraction (XRD) and Photoacoustic Spectroscopy (PAs). The EXAFS technique allowed the obtainment of structural characteristics of the alloy, such as interatomic average distances, average coordination numbers, disorder and asymmetry (thermal and structural) of the pair distribution function (acquired through the cumulant analysis using the Einstein model), including the reconstruction of these functions, Einstein temperatures, effective spring constant and anharmonic constant, being that the data were acquired in four temperatures,  $T = 120 \text{ K}$ ,  $160 \text{ K}$ ,  $230 \text{ K}$  and  $300 \text{ K}$ . The XRD, using a conventional diffractometer, verified the amorphous phase of the alloy. This verification is on pair with the analysis of the Fourier transform module from the EXAFS signal, which show that the alloy is glassy. With the technique PAs, we acquired the optical *gap* of the  $\text{SnSe}_9$  alloy, that occurs in the near-infrared region.

*Keywords: Mechanical Alloying. EXAFS. XRD. Photoacoustic Spectroscopy. Amorphous alloys.*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Comparação entre estruturas (a) cristalina e (b) amorfa. (c) Ilustração esquemática da energia livre versus configuração. ....	3
Figura 1.2: Sistemas estruturais mais comuns encontrados na natureza, (esquerda) SnSe ortorrômbico ( $P_{nma}$ ) e (direita) SnSe <sub>2</sub> trigonal ( $P_{3m1}$ ). ....	4
Figura 2.1: Ilustração de como obter o número médio de átomos do tipo $j$ (bolas amarelas) numa coroa esférica no intervalo de distância radial entre $r$ e $r + \Delta r$ , em torno de um átomo central do tipo $i$ (bolas vermelhas). ....	7
Figura 2.2: Comportamento usual da função $g_{ij}(r)$ para material amorfo. Abaixo de $R_{min}$ , $g_{ij}(r)$ é nula. ....	8
Figura 2.3: Medida XAFS, comportamento usual do coeficiente de absorção $\mu(E)$ . Destaque para as regiões XANES e EXAFS. ....	9
Figura 2.4: (a) Ilustração da transição eletrônica entre os estados quânticos, causada pela absorção de um fóton de raio X. (b) Elétron ejetado, por conta da absorção de um fóton, e interferindo com níveis eletrônicos dos átomos vizinhos. Em Ambas as figuras considera-se que o elétron passa para o contínuo. ....	10
Figura 2.5: Ilustração do processo de absorção de raios X por uma amostra de espessura $x$ . ....	10
Figura 2.6: Diagrama dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (A) difusão térmica, (B) expansão térmica e (C) flexão termoelástica. ....	17
Figura 2.7: Ilustração das transições permitidas (a) direta, via fóton, e (b) indireta, via fóton e fônon. ....	20
Figura 3.1: (a) Moinho planetário Pulverisette 7 Premium e (b) esquema de moagem dos reagentes em pó (colisão entre esferas e o pó, formando a amostra). ....	21
Figura 3.2: Figura esquemática da montagem experimental para medida XAFS em síncrotron. ....	22
Figura 3.3: Configuração experimental para medidas de espectroscopia fotoacústica. .	23
Figura 3.4: Ilustração esquemática da célula fotoacústica utilizada no experimento EF. ....	24
Figura 3.5: Intensidades ( $\mathcal{I}$ ) do sinal fotoacústico, captados pelo microfone, para SnSe <sub>9</sub> (vermelho) e carvão ativado (preto). ....	24

Figura 4.1: Padrão de difração de raio X da liga $\text{SnSe}_9$ para dois processos de 15h, totalizando 30h de moagem.....	25
Figura 4.2: Comparação entre a região de XANES da liga $\text{SnSe}_9$ e a referência Se em 300 K na borda K de Se. No detalhe, diferença de fase do sinal de absorção entre $\text{SnSe}_9$ e Se. ....	26
Figura 4.3: Oscilações EXAFS da liga $\text{SnSe}_9$ na borda K do Se, obtidas em 120 K, 160 K, 230 K e 300 K.....	27
Figura 4.4: Magnitude da transformada de Fourier (TF) de $k\chi(k)$ às temperaturas 120 K (linha vermelha), 160 K (linha azul), 230 K (linha verde) e 300 K (linha preta) na borda K do Se. ....	27
Figura 4.5: Ajustes, considerando o modelo <b>E</b> (pontos pretos), do módulo da transformada de Fourier (linhas vermelhas) para as temperaturas 120 K, 160 K, 230 K e 300 K. ....	28
Figura 4.6: Cumulantes $C_{2,i-j}$ obtidos por EXAFS para liga $\text{SnSe}_9$ considerando modelo <b>E</b> (quadrados pretos), as linhas cheias reproduzem as curvas teóricas dadas pela equação 2.29. ....	32
Figura 4.7: Cumulantes $C_{3,i-j}$ obtidos dos dados EXAFS para liga $\text{SnSe}_9$ considerando o modelo <b>E</b> (quadrados pretos), as linhas cheias representam as curvas teóricas dadas pela equação 2.30. ....	33
Figura 4.8: Distâncias interatômicas médias ( $R_{i-j}$ ), obtidas dos cumulantes $C_{1,i-j}$ a partir dos dados de EXAFS para liga $\text{SnSe}_9$ , considerando o modelo <b>E</b> (quadrados pretos). .	33
Figura 4.9: Reconstrução das funções $g_{ij}(r, T)$ , a partir dos cumulantes $C_1$ , $C_2$ e $C_3$ obtidos pelo modelo <b>E</b> para a liga $\text{SnSe}_9$ , nas temperaturas 300 K (estrelas azuis), 230 K (triângulos verdes), 160 K (círculos vermelhos) e 120 K (quadrados pretos), para os pares Se-Se (acima) e Se-Sn (embaixo). ....	35
Figura 4.10: Espectro de absorção $\mathcal{S}$ em função do comprimento de onda incidente....	36
Figura 4.11: Gráfico para medida de EF da liga amorfa $\text{SnSe}_9$ (quadrados pretos) e o ajuste da banda de absorção dado pela equação 2.33 (linha vermelha) com $n = 2$ .....	36
Figura 4.12: Gráfico para medida de EF da liga amorfa $\text{SnSe}_9$ (quadrados pretos) e o ajuste pelo método de McLean (equação 2.33) (linha vermelha) com $n = 1/2$ . ....	37
Figura A.1: Ilustração das diferentes formas de se distribuir as bolas dentro das caixas. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Números de coordenação médios e componentes estruturais dos cumulantes $C_{2,est}$ e $C_{3,est}$ obtidos da análise dos dados de EXAFS considerando os modelos <b>E</b> para liga SnSe <sub>9</sub> .....	29
Tabela 4.2: Temperaturas de Einstein, constates de mola efetivas, frequências de Einstein e constantes anarmônicas obtidos considerando o modelo <b>E</b> para a liga SnSe <sub>9</sub> .....	29
Tabela 4.3: Comparação com a literatura entre números médios de coordenação para ligações Se-Se e Se-X.....	30
Tabela 4.4: Comparação, com amostras amorfas da literatura, entre temperaturas de Einstein para ligações Se-Se e Se-X.....	31
Tabela 4.5: Comparação, com amostras amorfas da literatura, entre constantes de mola efetivas para ligações Se-Se e Se-X. ....	31
Tabela 4.6: Distâncias interatômicas médias ( $R_{i-j}$ ) para liga SnSe <sub>9</sub> , obtidas dos cumulantes $C_{1,i-j}$ considerando o modelo <b>E</b> .....	34
Tabela 4.7: Comparação, com amostras amorfas da literatura, entre Distâncias interatômicas médias para ligações Se-Se e Se-X a temperatura de 300 K. ....	34
Tabela 4.8: Valores para a energia de gap óptico $E_g$ , para transições diretas ( $n = 2$ ) e indiretas ( $n = 1/2$ ). Comparação com valores encontrados na literatura.....	38
Tabela A.1: Séries e suas correspondentes funções que foram utilizadas para as resoluções das equações apresentadas.....	52
Tabela B.1: Listagem dos resultados obtidos neste trabalho e suas respectivas páginas. ....	53

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	1
<b>2</b>	<b>Revisão Teórica</b>	6
2.1	Caracterização Estrutural	6
2.1.1	Estudo de Materiais Amorfos	6
2.1.2	Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAFS	8
2.1.3	Expansão de Cumulantes	11
2.2	Caracterização Óptica	16
2.2.1	Efeito Fotoacústico	16
2.2.2	Método de McLean	19
<b>3</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b>	21
3.1	Síntese do material	21
3.2	Difração de Raio X	22
3.3	Medidas XAFS	22
3.4	Espectroscopia Fotoacústica	23
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	25
4.1	Caracterização Estrutural	25
4.1.1	DRX	25
4.1.2	EXAFS	26
4.2	Espectroscopia Fotoacústica	35
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	39
5.1	Projetos Futuros	40
	<b>Referências</b>	41
	<b>Apêndice A – Modelo de Einstein</b>	45
	<b>Apêndice B – Resultados obtidos</b>	53

## Capítulo 1

### Introdução

A utilização de diferentes tipos de materiais está documentada na história da humanidade, diversas sociedades se preocuparam em produzir e estudar tais materiais, além disso, entender suas propriedades físicas, visando o aprimoramento para aplicação em diversas áreas como entretenimento, medicina, indústria, entre outras.

Em tempos modernos, final do século XIX e início do século XX, com o advento dos raios X descobertos por Wilhelm Röntgen [1], foram sendo desenvolvidos vários estudos para análise dos materiais. Alguns exemplos marcantes são os experimentos de Difração de Raio X montados (DRX) por Max Von Laue [1]; a formulação de Bragg para DRX por William H. Bragg e William L. Bragg [1]; Peter Debye demonstrando que qualquer grupo de átomos causam difração de raios X, não importando a ordem cristalina [2]. Após estes progressos, chega-se em uma nova era na análise e produção de materiais com cada material puro, ligas e estruturas complexas, sendo submetidos a caracterização. Outro importante marco, foi a construção dos aceleradores de partículas do tipo síncrotron, que possibilitou o desenvolvimento e aprimoramento de diferentes técnicas de análise, como cristalografia, tomografia, espectroscopia do infravermelho ao raio X, espalhamento de raios X, entre outras [2].

Atualmente há diversas pesquisas em relação à aplicabilidade dos materiais, tanto inorgânicos – com utilização de Se – quanto orgânicos e até mesmo, estruturas híbridas. Um exemplo da importância destes materiais é a competição recente entre LG e Samsung, que traz grande desenvolvimento para pesquisa em optoeletrônica. A LG oferece a tecnologia OLED (Organic LED) em suas televisões, tecnologia que utiliza polímeros sanduichados entre um ânodo transparente de ITO (óxido de índio-estanho) e um cátodo metálico refletivo [3, 4, 5], enquanto que, a Samsung vem investindo na tecnologia QLED (Quantum Dot LED), que utiliza nanopartículas de materiais inorgânicos como CdSe em solução coloidal, sendo bastante usual por conta da eficiência [6-9]. Hines e Guyot-Sionnest [9] relatam um aumento da estabilidade e de luminescência em até 50% de eficiência utilizando núcleo de CdSe encapsulado por ZnS. Alguns trabalhos [10, 11, 12] reportam a existência da fase supercondutora para ligas de Fe-Se, com diferentes

estequiometrias e diferentes fases estruturais. O grupo de pesquisa do LSCM (Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais) e colaboradores estudaram a liga amorfa GaSe<sub>9</sub> [13-16], tanto na forma de pó quanto estrutura híbrida (ITO/P3HT/GaSe<sub>9</sub>/Al em filme fino), em que, a liga apresentou baixo valor de difusividade térmica (na ordem de  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), obtido através de medidas de um experimento de fotoacústica, onde baixos valores de difusividade tendem a produzir baixos valores de condutividade térmica, aumentando o valor da figura de mérito  $Z_T$ , aplicável em dispositivos termoeletrônicos. A estrutura híbrida da liga também apresentou condução de corrente elétrica sob incidência de luz para valores inferiores a -1 V, inclusive um rápido tempo de resposta (>2 ms) para medidas feitas no claro e no escuro, aplicável em fotodetectores em geral.

Dentre as pesquisas atuais de grande relevância [17-21] destacam-se o trabalho de Todorov *et al.* [17], que alegam terem batido o recorde de tensão em circuito aberto (970 mV) e de eficiência (6,5%) para células solares a base de Se. Comentam também sobre a facilidade de fabricação do dispositivo, compatível com a maior parte dos substratos, sendo aplicável como solução para redução de consumo energético. Em seu artigo de revisão, sobre dispositivos termoeletrônicos a base de SnSe, Chen *et al.* [20] comentam que o material atingiu valores muito baixos de condutividade térmica ( $\sim 0,35$  W/m·K), fato atribuído a alta anarmonicidade das ligações químicas (o que será verificado semelhantemente neste trabalho). O trabalho ainda discute sobre estratégias de otimização, indicando a estrutura policristalina como ideal. Há também pesquisas relevantes relacionadas a biomedicina, como por exemplo, Sakr *et al.* [21] que publicaram um artigo de revisão sobre o uso de nanopartículas de Se para variados tipos de tratamento com enorme potencial de aplicação, por possuir propriedades como alta degradabilidade, baixa toxicidade e ser eliminado gradualmente do corpo humano.

É possível definir materiais amorfos tomando por base um hipotético material cristalino perfeito (sem nenhum tipo de defeito estrutural), como apresentado pela figura 1.1a. Este material possui um ordenamento de seus átomos configurados em uma estrutura fixa (cúbica, tetragonal, etc...), que se repete periodicamente ao longo do material possuindo assim ordenamento de longo alcance [22, 23]. O material amorfo terá um ordenamento de curto ou até médio alcance eventualmente, vide figura 1.1b. Podemos também incluir nessa definição o fato de que materiais amorfos estão em estado metaestável, ou seja, o estado cristalino possui a menor energia para manter a sua configuração já o estado amorfo pode ser apenas um mínimo local, sendo possível sofrer

uma transição de fase estrutural (figura 1.1c) [22, 23]. Portanto em relação aos amorfos, faz sentido falar em valores médios como, por exemplo, número médio de coordenação (número médio de átomos vizinhos a um átomo em questão), distâncias médias entre átomos vizinhos, distribuição de ângulos entre ligações, entre outros parâmetros.

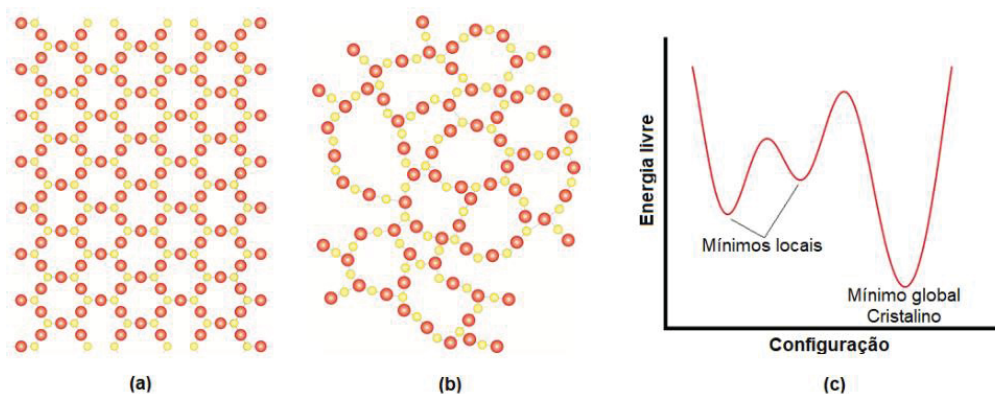


Figura 1.1: Comparação entre estruturas (a) cristalina e (b) amorfa. (c) Ilustração esquemática da energia livre versus configuração.

As ligas calcogênicas amorfas (LCA), são uma classe de materiais com grande potencial de aplicação tecnológica. São baseadas nos elementos calcogênicos (grupo 16 da tabela periódica), tipicamente S, Se e Te, podendo ser produzidas a partir da adição de elementos como Ga, P, In, Sb, etc. Do ponto de vista de aplicação, devido à estrutura amorfa, as LCA apresentam interessantes propriedades térmicas, elétricas, fototérmicas, em especial propriedades ópticas, pelo fato de serem sensíveis à absorção de radiação eletromagnética e apresentarem não-linearidade [24-27], portanto, a partir destas propriedades Zakery e Elliott [27] comentam sobre as diversas aplicações das LCA, como redes de difração, guias de onda, fibras ópticas, chaves ópticas, amplificadores ópticos e lasers. É possível ressaltar alguns estudos importantes sobre essa classe de materiais, como o trabalho de Ioffe e Regel [28] onde relatam que devido ao caráter das ligações entre primeiros vizinhos (curto alcance), determinam-se as propriedades eletrônicas básicas dos sólidos, portanto, tendo relação com *gap* de energia.

Considerando ligas do sistema Se-Sn, os trabalhos mais comuns encontrados na literatura são na estequiometria SnSe (ortorrômbico, grupo espacial  $P_{nma}$ ) e SnSe<sub>2</sub> (trigonal, grupo espacial  $P_{\bar{3}m1}$ ), em que as estruturas mais comuns desses materiais está mostrado pela figura 1.2. Encontram-se também trabalhos relacionados com a variação da estequiometria dos elementos químicos do material [29-38]. Uma vez que não foi encontrado na literatura estudos sobre a liga SnSe<sub>9</sub>, especificamente em forma de pó, será apresentado neste trabalho o estudo das propriedades desta liga, a fim de obter



características interessantes para aplicação, do ponto de vista tecnológico, tais como *gap* óptico e curva de absorção óptica, e determinar a estrutura do material.

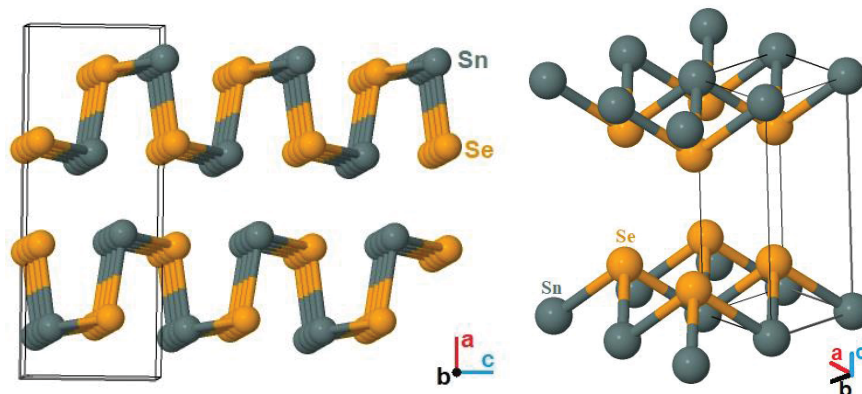


Figura 1.2: Sistemas estruturais mais comuns encontrados na natureza, (esquerda) SnSe ortorrômbico ( $P_{nma}$ ) e (direita) SnSe<sub>2</sub> trigonal ( $P_{3m1}$ ).

Dentre os trabalhos recentes verificou-se, para o filme fino da liga amorfa Se<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> ( $x = 0, 2, 4$  e  $6$ ) [29], um comportamento ôhmico para baixas intensidades do campo elétrico e comportamento superôhmico (corrente elétrica superior ao previsto pela lei de Ohm) em altas intensidades de campo elétrico além disso, há um aumento na densidade de estados localizados conforme a adição de estanho na liga. A liga amorfa Se<sub>98</sub>Sn<sub>2</sub> [30], apresentou condução eletrônica ocorrendo via polaron único e bipolaron através de processos de *hopping*, inclusive a adição de Sn na liga apresentou estabilidade térmica e uma taxa de cristalização mínima [31]. Já em relação a parâmetros dielétricos (constantes dielétricas e de dissipação dielétrica), a adição do Sn se mostrou mais efetiva para otimização destes parâmetros do Se amorfo quando comparada com a adição de Ag e Cd [32, 33]. Lafı *et al.* [34] estudaram a liga amorfa Se<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> ( $x = 4, 6$  e  $8$ ) e concluíram que conforme o enriquecimento de Sn na liga há um aumento na energia de transição vítrea, indicando que há uma diminuição na estabilidade térmica. Em relação à parte óptica, Imran [35] mostrou que filmes finos de Se<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> ( $x = 2, 4, 6$  e  $8$ ) amorfos, demonstram grande coeficiente de absorção (na ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) e obteve valores para energia de *gap* óptico (apresentados na seção 4.2). Para Lee *et al.* [36], na liga policristalina Sn<sub>1-x</sub>Se ( $x = 0,01, 0,02$  e  $0,04$ ), há uma significativa influência no transporte termoelétrico, devido à formação da fase SnSe<sub>2</sub> decorrente da escassez de Sn, e também há um aumento na condutividade elétrica em temperaturas elevadas ( $> 550 \text{ K}$ ).

Poucos são os trabalhos encontrados para o sistema SnSe<sub>9</sub>. Sharma *et al.* [37] investigam esta mesma liga, produzida através da técnica de resfriamento rápido, sendo



que as medidas foram feitas utilizando filme fino, mostrando que a liga amorfa  $\text{SnSe}_9$  também apresenta comportamento ôhmico para baixas intensidades do campo elétrico e comportamento superôhmico em altas intensidades de campo elétrico. Utilizando a teoria SCLC (Space Charge Limited Conduction), observaram um aumento na densidade de estados localizados se comparado ao selênio amorfo puro.

Foi investigada no presente trabalho a formação da liga amorfa  $\text{SnSe}_9$ , na forma de pó, produzida pela técnica de Moagem Mecânica (MM), que consiste na produção da liga através de colisões entre esferas de aço e o material, para tal processo, faz-se o uso de um moinho, diferindo do resfriamento rápido por conta da simplicidade (menos processos envolvidos), sendo mais barata no ponto de vista industrial. Foram estudadas suas propriedades ópticas como absorção óptica e *gap* óptico, assim como propriedades estruturais além das encontradas na literatura, a saber: números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias, desordens e assimetrias térmica e estrutural constante de mola efetiva e constante anarmônica. Estes parâmetros suplementam o que foi obtido na literatura. Para tal investigação foram utilizadas as técnicas experimentais de Difração de Raio X (DRX), *Extend X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) e Espectroscopia Fotoacústica (EF).

Tem-se por objetivo, realizar as seguintes etapas neste trabalho:

1. Sintetizar a liga  $\text{SnSe}_9$  na forma de pó através da técnica MM.
2. Obter dados estruturais através das técnicas DRX (difratograma da liga) e EXAFS (números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias, desordens e assimetrias térmica e estrutural, incluindo a reconstrução das funções de distribuição de pares, constantes de mola efetivas e constantes anarmônicas).
3. Obter propriedades ópticas da liga por meio da técnica EF (curva de absorção óptica e *gap* óptico).

Cada etapa será apresentada da seguinte maneira. O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica, com conceitos e aspectos para melhor compreensão da estrutura da matéria e das técnicas experimentais que serão utilizadas para análise dos dados. As técnicas de caracterização experimental assim como sobre a síntese do material são apresentadas no capítulo 3. O capítulo 4 traz os resultados obtidos e discussões, seguido das conclusões no capítulo 5.

## Capítulo 2

### Revisão Teórica

Serão apresentados neste capítulo, conceitos e aspectos teóricos fundamentais a respeito de materiais amorfos, que formam uma base para o entendimento das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho para caracterização da liga SnSe<sub>9</sub>.

#### 2.1 Caracterização Estrutural

##### 2.1.1 Estudo de Materiais Amorfos

As funções de distribuição médias, descrevem a estrutura de sólidos amorfos e são definidas a partir das densidades atômicas  $\rho_{ij}(r)$ :

$$\rho_{ij}(r) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (2.1)$$

Tais funções representam as densidades de átomos do tipo  $j$  vizinhos aos átomos do tipo  $i$ , sendo o número de átomos vizinhos do tipo  $j$  vizinhos a um átomo do tipo  $i$  dado pela equação 2.2 em um intervalo de distância entre  $r$  e  $r + \Delta r$  (formato de coroa esférica),

$$dn_{ij}(r) = \rho_{ij}(r)dV = 4\pi r^2 \rho_{ij}(r)dr, \quad (2.2)$$

em que a configuração destes átomos  $i$  e  $j$ , assim como a determinação do número médio de vizinhos  $n_{ij}(r)$  é ilustrada na figura 2.1 (representação bidimensional). Integrando a equação 2.2 no intervalo de  $r$  a  $r + \Delta r$  temos

$$n_{ij} = \int_r^{r+\Delta r} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r)dr. \quad (2.3)$$

Resolvendo a integral apresentada pela equação 2.3, podemos determinar o número médio de vizinhos do tipo  $j$ , a partir de um átomo central do tipo  $i$ , dentro de um dado limite de vizinhanças.

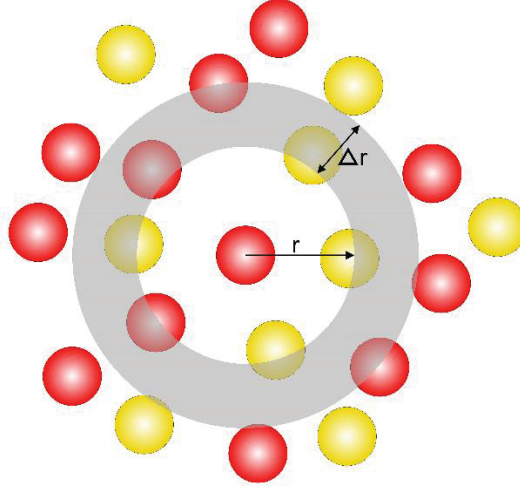


Figura 2.1: Ilustração de como obter o número médio de átomos do tipo  $j$  (bolas amarelas) numa coroa esférica no intervalo de distância radial entre  $r$  e  $r + \Delta r$ , em torno de um átomo central do tipo  $i$  (bolas vermelhas).

As funções de distribuição de pares parciais  $g_{ij}(r)$ , definidas a partir das funções  $\rho_{ij}(r)$ , estão conectadas com o sinal de EXAFS  $\chi_{ij}(k)$  (essa conexão será abordada na seção 2.1.2), e são um conjunto de funções que fornecem as características estruturais de um material amorfo, como seus números médios de coordenação e as distâncias interatômicas médias. Estas funções são dadas por

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j \rho_0} = \frac{4\pi r^2 \rho_{ij}(r) dr}{4\pi r^2 c_j \rho_0 dr} = \frac{dn_{ij}(r)}{d\mathcal{N}_{ij}}, \quad (2.4)$$

onde  $c_j$  é a concentração de átomos do tipo  $j$ ,  $\rho_0$  é a densidade macroscópica média do material e  $d\mathcal{N}_{ij}$  é o número médio de átomos do tipo  $j$  em torno de átomos do tipo  $i$ , no intervalo de  $r$  a  $r + \Delta r$ . Não necessariamente os valores de  $d\mathcal{N}_{ij}$  e  $dn_{ij}$  serão iguais pois, enquanto o primeiro segue a densidade macroscópica média  $\rho_0$ , o segundo segue a densidade atômica microscópica  $\rho_{ij}(r)$ , inclusive fora das camadas de coordenação temos que  $dn_{ij}(r) \rightarrow 0$ . A equação 2.3 em termos das funções  $g_{ij}(r)$ , fica

$$n_{ij} = \int_r^{r+\Delta r} 4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij}(r) dr. \quad (2.5)$$

Uma função  $g_{ij}(r)$  comporta-se de maneira tal que cada pico, ilustrado na figura 2.2, corresponde às camadas de coordenação. Em um composto real, não há possibilidade de dois átomos ou moléculas se sobreporem uma a outra em uma distância menor que a distância mínima ( $R_{min}$ ), distância esta em que a energia de interação se torna fortemente repulsiva, desta maneira  $g_{ij}(r) = 0$  para valores menores que  $R_{min}$ .

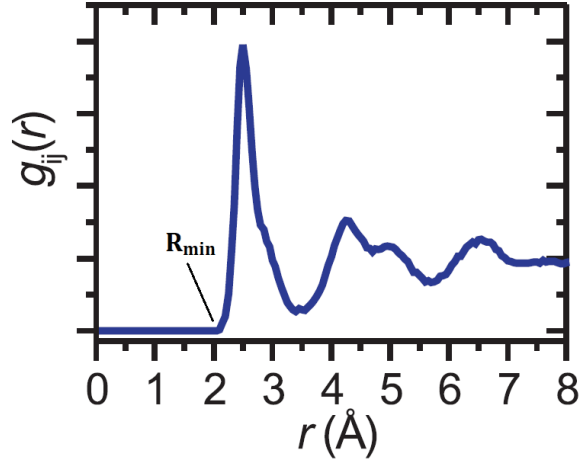


Figura 2.2: Comportamento usual da função  $g_{ij}(r)$  para material amorfo. Abaixo de  $R_{min}$ ,  $g_{ij}(r)$  é nula.

Materiais com ordem de curto e médio alcance apresentam picos menos intensos e mais alargados para a função  $g_{ij}(r)$  enquanto que, materiais de longo alcance apresentam picos bastante intensos e estreitos.

Podemos obter as distâncias interatômicas médias entre vizinhos através de

$$\langle r_{ij} \rangle = \frac{\int_r^{r+\Delta r} r^3 g_{ij}(r) dr}{\int_r^{r+\Delta r} r^2 g_{ij}(r) dr}. \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAFS

Quando a energia de um fóton de raios X é transferida para um elétron, ocorre o processo de absorção de raios X, uma vez que este elétron é promovido para um estado desocupado. A absorção do fóton ocorre de acordo com a probabilidade de transição do estado inicial para o final. [39, 40]. Conforme o aumento da energia do fóton o coeficiente de absorção de raios X vai decaindo aos poucos, porém para determinadas energias ocorre um aumento abrupto de probabilidade. Energias estas que correspondem às energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas. Este aumento abrupto ocorre quando a energia dos fótons de raio X é suficiente para arrancar elétrons que estão fortemente ligados ao átomo central, passando a absorver uma quantidade maior do feixe incidente, em um curto intervalo de variação de energia. As energias de ligação dos elétrons recebem o nome de bordas de absorção, sendo elas: borda K, da camada K; borda L, da camada L; etc.

O coeficiente de absorção que passa por uma borda de absorção tem seu comportamento usual representado na figura 2.3. Este gráfico apresenta uma medida da técnica XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*) que detecta os fenômenos da região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) – região onde há múltiplo espalhamento – com a região de EXAFS (*Extend X-Ray Absorption Fine Structure*) – região de espalhamento simples.

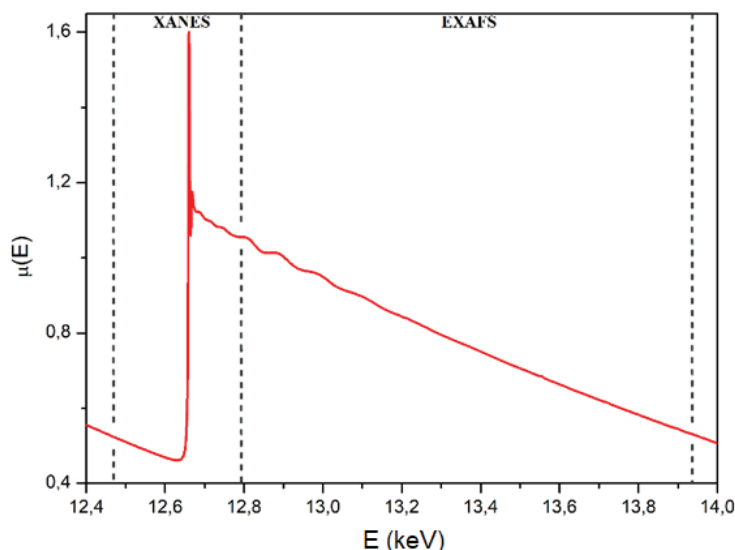


Figura 2.3: Medida XAFS, comportamento usual do coeficiente de absorção  $\mu(E)$ . Destaque para as regiões XANES e EXAFS.

Note que há oscilações no coeficiente de absorção após a borda de absorção. Estas oscilações são originadas na absorção dos fótons pelos elétrons, fazendo com que haja uma transição eletrônica entre um nível em uma camada e um nível acima, podendo ser em outra camada ou até mesmo ocorrendo uma transição para o contínuo. A figura 2.4a ilustra esta transição.

A análise da região do EXAFS nos fornece informações estruturais do material investigado, uma vez que as oscilações do coeficiente de absorção têm origem microscópica. Ao absorver um fóton, o elétron sai do átomo absorvedor e é espalhado pelos átomos vizinhos, e interfere com ele mesmo (esta interferência aparece como oscilação no sinal do coeficiente de absorção na região de EXAFS, figura 2.3). Isso gera um estado final de interferência. A probabilidade de ocorrer a absorção do fóton depende deste estado final. O estado final é oscilante e depende da distribuição, tanto do número como da distância, dos vizinhos, pois é resultado das interferências que ocorrem entre as ondas eletrônicas que saem do átomo absorvedor e as que são retroespalhadas pelos átomos vizinhos, como representado pela figura 2.4b.

As informações estruturais obtidas através da experiência de espectroscopia de absorção de raios X nos permitem investigar o ordenamento médio ao redor dos átomos de uma espécie química presente no material uma vez que cada elemento apresenta uma energia da borda de absorção característica.

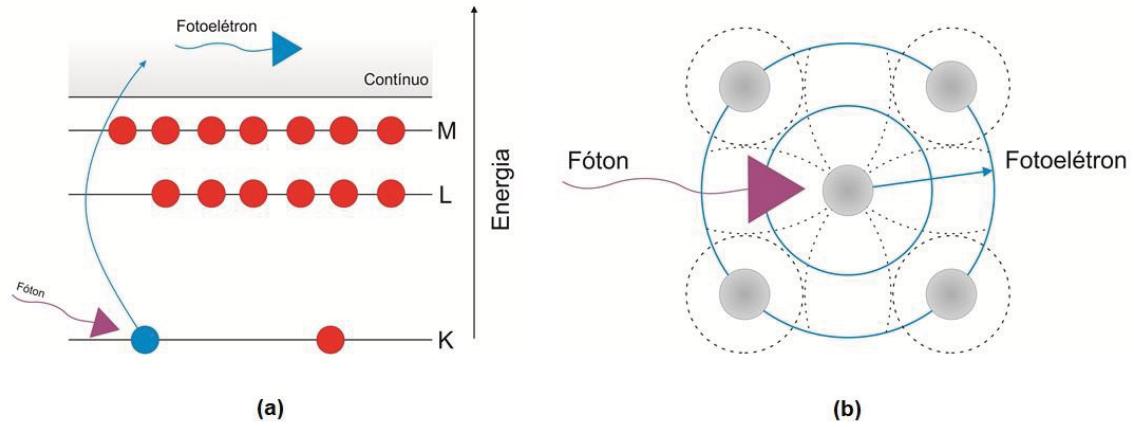


Figura 2.4: (a) Ilustração da transição eletrônica entre os estados quânticos, causada pela absorção de um fóton de raio X. (b) Elétron ejetado, por conta da absorção de um fóton, e interferindo com níveis eletrônicos dos átomos vizinhos. Em Ambas as figuras considera-se que o elétron passa para o contínuo.

A figura 2.5 ilustra que ao atravessar uma amostra de espessura  $x$  o feixe de raio X, com intensidade inicial  $I_0$ , é atenuado. De acordo com a lei de Beer-Lambert [39, 40], a intensidade transmitida  $I(E, x)$  é expressa do seguinte modo:

$$I(E, x) = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad (2.7)$$

onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção de raios X do material que depende da energia.

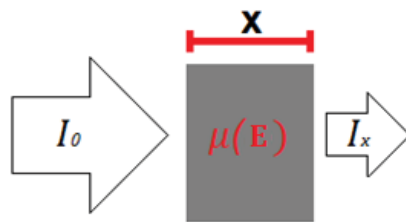


Figura 2.5: Ilustração do processo de absorção de raios X por uma amostra de espessura  $x$ .

Devido a estrutura de curto alcance, o sinal de EXAFS ( $\chi_{ij}$ ) será mais intenso quanto maior for o número de átomos retroespalhadores do tipo  $j$ . Esses átomos influenciam o estado final pois o fotoelétron, após ser ejetado do átomo absorvedor, se propaga na forma de onda esférica, interagindo com os átomos retroespalhadores vizinhos. Só então retorna para o átomo absorvedor, ainda como onda esférica, como

pode ser observado na figura 2.4b. A vida média do buraco deixado pelo fotoelétron é descrita por  $e^{-2r/\lambda}$ , onde  $\lambda$  é o livre caminho médio do fotoelétron. O sinal de EXAFS  $\chi_{ij}(k)$  obtido na borda de absorção K de um átomo absorvedor do tipo  $i$  e um átomo retroespalhador do tipo  $j$  é dado por [39-42]:

$$\chi_{ij}(k) = \frac{S_0^2}{k} \text{Im} \left[ \mathcal{F}_j e^{i(2\delta(k)+\phi_j)} \int_0^\infty 4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij}(\vec{r}) \frac{e^{-2r/\lambda}}{r^2} e^{2ikr} dr \right], \quad (2.8)$$

onde  $S_0^2$  é o fator de amplitude associada com processos intrínsecos que contribuem para o processo de absorção, mas não para EXAFS,  $\mathcal{F}_j$  é o modulo do fator de retroespalhamento complexo e  $\phi_j$  é sua fase,  $\delta(k)$  é a fase associada com o átomo absorvedor. Note que as funções de distribuição de pares parciais  $g_{ij}(r)$  aparecem dentro da integral da equação 2.8. Por fim,  $k$  é o momento do fotoelétron absorvedor, que é definido por

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_K)}, \quad (2.9)$$

onde  $m_e$  é a massa de repouso do elétron,  $\hbar = 2\pi\hbar$  é a constante de Planck,  $E$  é a energia do fóton incidente e  $E_K$  é a energia da borda de ligação do elétron.

Experimentalmente, o sinal de EXAFS  $\chi(E)$  é obtido por uma medida de absorção, utilizando o tratamento de dados, expresso por

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}, \quad (2.10)$$

sendo  $\mu_0(E)$  o coeficiente de absorção de um átomo isolado, que não interage com seus vizinhos e  $\Delta\mu_0(E)$  o valor do salto na borda de absorção. Sendo que neste trabalho estes valores foram obtidos, através de ajustes dos dados brutos, pelo programa ATHENA [43].

### 2.1.3 Expansão de Cumulantes

Para analisar os dados de EXAFS quando há desordens moderadas, é possível utilizar o método de expansão de cumulantes, uma vez que este método fornece informações estruturais e térmicas. O primeiro cumulante ( $C_1$ ) equivale ao valor médio das distâncias interatômicas ( $R$ ), o segundo cumulante ( $C_2$ ) (desvio quadrático da média)

e o terceiro cumulante ( $C_3$ ) (desvio cúbico da média) equivalem respectivamente a desordem ( $\sigma^2$ ) e assimetria ( $\sigma^{(3)}$ ) da distribuição dada por  $g_{ij}(r, T)$ . Para tanto, antes de detalhar os cálculos necessários para desenvolver o método de expansão de cumulantes, é importante introduzir as funções de distribuições radiais ( $RDF_{ij} = q_{ij}$ ), sendo já normalizadas, dadas por

$$\eta_{ij}(r, T) = \frac{q_{ij}(r, T)}{N_{ij}} = \frac{4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij}(r, T)}{N_{ij}}, \quad (2.11)$$

onde  $N_{ij}$  são os números de coordenação médios para átomos primeiros vizinhos. Note que as distâncias interatômicas estão distribuídas de acordo com  $q_{ij}(r, T)$  que depende de  $g_{ij}(r, T)$ . Aplicando a equação 2.11 na equação 2.8, temos

$$\chi_{ij}(k) = \frac{S_0^2 N_{ij}}{k} \text{Im} \left[ \mathcal{F}_j e^{i(\phi_j + 2\delta(k))} \int_0^\infty \eta_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/\lambda}}{r^2} e^{2ikr} dr \right]. \quad (2.12)$$

Devido ao fato do fotoelétron se propagar como uma onda esférica, cuja amplitude diminui com  $r$ , em uma medida de EXAFS, os fotoelétrons, que possuem um livre caminho médio  $\lambda$  que é finito, seguem uma distribuição efetiva  $Y_{ij}(r, T, \lambda)$  dada por

$$Y_{ij}(r, T, \lambda) = \eta_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/\lambda}}{r^2}. \quad (2.13)$$

Definindo a função característica, que pode ser entendida como o valor médio de  $e^{2ikr}$ , ou seja

$$\Lambda_{ij}(k, T, \lambda) = \langle e^{2ikr} \rangle_\eta = \int_0^\infty \eta_{ij}(r, T) e^{2ikr} dr. \quad (2.14)$$

Esta função pode ser escrita em termos dos cumulantes  $C_n^*$ , mediante

$$\Lambda_{ij}(k, T, \lambda) = \langle e^{2ikr} \rangle_\eta = \exp \left[ \sum_{n=0}^\infty \frac{(2ik)^n}{n!} C_n^* \right]. \quad (2.15)$$

Considerando a variável  $z = r - \langle r \rangle_\eta = r - C_1^* = r - R$ , o termo  $\frac{e^{-2r/\lambda}}{r^2} e^{2ikr}$  da equação 2.12 pode ser reescrito em série de Taylor em torno de  $z = 0$ , assim ficamos com

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{e^{-2(z+R)/\lambda}}{(z+R)^2} e^{2ik(z+R)} \\ &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} e^{2ikR} \left[ 1 - \left( \frac{2}{R} + \frac{2}{\lambda} \right) z + \left( \frac{3}{R^2} + \frac{4}{R\lambda} + \frac{4}{\lambda^2} \right) z^2 + \dots \right] e^{2ikz} \end{aligned} \quad (2.16)$$



O valor médio com relação a distribuição real  $\eta_{ij}$  dada pela equação 2.14, fica

$$\begin{aligned} \langle \varsigma \rangle_\eta = \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} e^{2ikR} & \left\{ \left[ \int \eta_{ij} e^{2ikz} dz - \left( \frac{2}{R} + \frac{2}{\lambda} \right) \int \eta_{ij} z e^{2ikz} dz \right] \right. \\ & \left. + \left[ \left( \frac{3}{R^2} + \frac{4}{R\lambda} + \frac{2}{\lambda^2} \right) \int \eta_{ij} z^2 e^{2ikz} dz \right] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Levando em conta a equação 2.14, e a  $n$ -ésima derivada em relação a  $k$  de  $e^{2ikz}$ , vemos que a equação 2.16 resulta em

$$\begin{aligned} \langle \varsigma \rangle_\eta = \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} e^{2ikR} & \left\{ \left[ e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta - i \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) \frac{d}{dk} (e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta) \right] \right. \\ & \left. + \left[ -\frac{1}{4} \left( \frac{3}{R^2} + \frac{4}{R\lambda} + \frac{2}{\lambda^2} \right) \frac{d^2}{dk^2} (e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta) \right] + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

lembrando que  $R = C_1^*$  e multiplicando a equação 2.15 por  $e^{-2ikR}$  os produtos  $e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta$  da equação 2.18, se tornam

$$\langle \varsigma \rangle_\eta = \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} \left\{ \left[ 1 - 4i \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) k C_2^* \right] \exp \left[ 2ikC_1^* - 2k^2 C_2^* - \frac{4}{3} ik^3 C_3^* + \dots \right] \right\}, \quad (2.19)$$

para aproximação em primeira ordem

$$\left[ 1 - 4i \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) k C_2^* \right] = \exp \left[ -4i \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) k C_2^* \right].$$

Utilizando a aproximação em primeira ordem, é possível substituir a equação 2.19 na equação 2.12, portanto a equação de EXAFS será escrita na forma

$$\chi_{ij}(k, T) = A_j(k) \text{Im} \{ e^{i\Phi_j(k)} \}, \quad (2.20)$$

em que a amplitude  $A_j(k)$  e a fase  $\Phi_j(k)$  são dados por

$$A_j(k) = \frac{S_0^2 N_{ij} \mathcal{F}_j}{k R^2} \exp \left[ -2C_2^* k^2 + \frac{2}{3} C_4^* k^4 + \dots \right], \quad (2.21)$$

$$\Phi_j(k) = \phi_j + 2\delta(k) + 2 \left[ C_1^* - 2 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{\lambda} \right) C_2^* \right] k - \frac{4}{3} C_3^* k^3 + \dots. \quad (2.22)$$

Os cumulantes  $C_n^*$  das equações 2.20-2.22, que fornecem a expansão para o sinal EXAFS, pertencem as distribuições  $\eta_{ij}(r)$ . Vamos definir agora os cumulantes  $C_n$ , pertencentes as distribuições  $Y_{ij}$ , a partir da função

$$\xi_{ij}(k, T, \lambda) = \int_0^\infty \eta_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/\lambda}}{r^2} e^{2ikr} dr = \int_0^\infty Y_{ij}(r, T, \lambda) e^{2ikr} dr = A \langle e^{2ikr} \rangle_Y, \quad (2.23)$$

onde  $A = \int_0^\infty Y_{ij} e^{2ikr} dr$ . Desta forma, semelhante ao que foi feito na equação 2.15, expandimos  $\langle e^{2ikr} \rangle_Y$  em termos dos cumulantes agora  $C_n$ , então temos

$$\langle e^{2ikr} \rangle_Y = A e^{C_0} \exp \left[ 2ikC_1 - 2k^2C_2 - \frac{4}{3}ik^3C_3 + \dots \right]. \quad (2.24)$$

Comparando a equação 2.19 com a equação 2.24, verifica-se as seguintes igualdades

$$e^{C_0} = \frac{e^{-2R/\lambda}}{AR^2} \quad (2.25a)$$

$$C_1 = C_1^* - 2 \frac{C_2^*}{C_1^*} \left( 1 + \frac{C_1^*}{\lambda} \right) \quad (2.25b)$$

$$\vdots$$

$$C_n = C_n^*, \quad n \geq 2, \quad (2.25c)$$

deste modo  $C_1$  e  $C_1^*$  diferem entre si, mas os cumulantes de ordem superior são iguais, levando em conta a aproximação utilizada. No presente trabalho, foram obtidos os cumulantes  $C_n^*$  diretamente, aplicando as equações 2.20-2.22 nos programas da suíte IFEFFIT<sup>1</sup> [43], ajustando assim, os dados de EXAFS.

Pensando na equação 2.14 como sendo a transformada de Fourier de  $\eta_{ij}(r, T)$ , temos que a transformada inversa é dada por

$$\eta_{ij}(r, T) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \Lambda_{ij}(r, T) e^{-2ikr} dk. \quad (2.26)$$

Substituindo as equações 2.11 e 2.15 na equação 2.26, o resultado, dado pela equação 2.27, permite reconstruir as funções  $g_{ij}(r, T)$ , pelo método de expansão de cumulantes, a partir dos dados obtidos das análises EXAFS.

$$g_{ij}(r, T) = \frac{N_{ij}}{2\pi^2 c_j \rho_0 r^2} \int_0^\infty \exp \left[ 2ikC_1^* + \frac{(2ik)^2 C_2^*}{2!} + \frac{(2ik)^3 C_3^*}{3!} \right] e^{-2ikr} dk. \quad (2.27)$$

Ao considerar um sistema desordenado, os potenciais interatômicos do sistema podem apresentar um comportamento anarmônico. Desta forma escolhe-se expandir o potencial unidimensional efetivo levando em consideração outros termos além do harmônico.

$$V(r) \cong \kappa_e (r - r_0)^2 - \kappa_3 (r - r_0)^3, \quad (2.28)$$

onde  $r_0$  é o mínimo do potencial efetivo,  $\kappa_e$  é a constante de mola efetiva e  $\kappa_3$  é o parâmetro que mede a anarmonicidade do potencial. Considerando as dependências com a temperatura, utiliza-se o modelo de Einstein [44, 45] (para mais detalhes sobre o modelo

<sup>1</sup> IFEFFIT é uma biblioteca e um conjunto de programas interativos para a análise dos dados de XAFS. Disponível em <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit>.

vide apêndice A) para encontrar os valores dos cumulantes. Deste modelo temos que  $C_2$  é dado por

$$C_2^E = \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \Theta_E} \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) + C_{2,est}^E, \quad (2.29)$$

onde  $\Theta_E$  é a temperatura de Einstein,  $\omega_E = k_B \Theta_E / \hbar$  é a frequência angular de Einstein,  $\mu$  é a massa reduzida para um par absorvedor-espalhador,  $\kappa_e^E = \mu \omega_E^2$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $C_{2,est}^E$  é a contribuição estrutural para a desordem e não depende da temperatura. Note que a medida da desordem do sistema também depende da massa reduzida do par de átomos que estão sendo considerados e também da temperatura de Einstein, relacionada com a vibração da rede. Ainda deste modelo temos que  $C_3$  é dado por

$$C_3^E = \frac{\kappa_3 \hbar^6}{\mu^3 k_B^4 \Theta_E^4} \left\{ \frac{3}{2} \left[ \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) \right]^2 - 1 \right\} + C_{3,est}^E, \quad (2.30)$$

onde  $C_{3,est}^E$  é a contribuição estrutural para a assimetria da distribuição e não depende da temperatura. Em relação a assimetria do sistema, note que depende também da massa reduzida do par de átomos, bem como, da vibração da rede, e, além disso, depende também da anarmonicidade do potencial.

## 2.2 Caracterização Óptica

### 2.2.1 Efeito Fotoacústico

O cientista Alexander Graham Bell verificou o efeito fotoacústico pela primeira vez por volta de 1880 [46]. Após várias tentativas utilizando diferentes materiais, entre eles o selênio cristalino, acabou observando que utilizando luz solar modulada, para iluminar suas amostras, ocorria a geração de efeitos sonoros audíveis, dentro da câmara fechada onde tais amostras estavam localizadas. O efeito se caracteriza pela exposição da amostra à uma luz modulada monocromática, em que, por conta dessa exposição, a amostra tem seus níveis internos excitados, que ao decaírem, causam aquecimento periódico. Portanto, há a geração do sinal acústico – onda de pressão – cuja fonte é o fluxo de calor periódico da amostra para o gás circundante, à medida que a amostra é aquecida ciclicamente pela absorção da luz modulada.

Para gerar o efeito fotoacústico utiliza-se usualmente luz ultravioleta, visível e/ou infravermelha e para captar este efeito é utilizado um microfone de eletreto no arranjo experimental. Existem diferentes configurações de montagem experimental [47], as duas mais comuns são a configuração para medidas de difusividade térmica [47, 48] que em geral, utiliza laser (HeNe) como fonte luminosa e varia-se a frequência do chopper (entre 20 a 600 Hz, por exemplo [19, 24]), onde se obtém alguns parâmetros como coeficientes termoelástico, de difusão térmica e de expansão térmica, e a difusividade térmica. A outra configuração comumente usada, que foi empregada no presente trabalho, é a de Espectroscopia Fotoacústica (EF) [47, 48, 49], que permite obter a absorção óptica e, através do método de McLean (seção 2.2.2), obter a energia de *gap* óptico da liga SnSe<sub>9</sub>. A figura 2.6, mostra um diagrama dos mecanismos que geram o sinal fotoacústico.

Foi utilizada uma configuração de forma que a amostra, em pó, depositada no interior da célula fotoacústica (FA) ocupando um volume de espessura  $l_s$ , recebeu iluminação passando por uma janela óptica e pelo gás (incidência de luz dianteira no sistema gás-amostra) antes de ser atingida. Os pós geralmente possuem formas muito irregulares, a área de contato não é diretamente realizada entre sólidos, mas sim através de óxidos e camadas de gás adsorvido, que produzem uma significativa resistência.

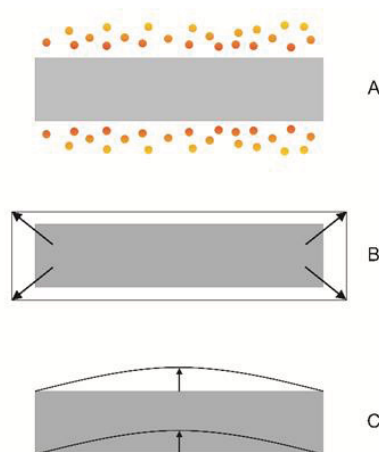


Figura 2.6: Diagrama dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (A) difusão térmica, (B) expansão térmica e (C) flexão termoelástica.

Cada tipo de material apresenta diferentes sinais fotoacústicos, porque dependem de parâmetros tais como a difusividade térmica, o coeficiente de absorção óptica, a intensidade do feixe incidente, entre outros [47-52]. Seja qual for a configuração experimental adotada, em geral, há três processos de geração do efeito fotoacústico [50, 51, 52]:

- **Difusão térmica (DT):** a absorção da energia é convertida em calor através do processo de decaimento não radioativo e o calor é transmitido para o gás que está em contato com a amostra. Este gás expande e contrai em uma camada estreita, fronteira, em contato com a amostra, funcionando assim, como um pistão vibratório. Então o sinal fotoacústico é detectado por meio do microfone acoplado à célula fotoacústica. A figura 2.6A ilustra o processo.
- **Expansão térmica (ET):** ao variar sua temperatura em razão da absorção da radiação modulada, a amostra, ao vibrar, se comporta como um segundo pistão vibratório. Isso ocorre, pois, a mesma sofre uma expansão periódica dando origem à onda acústica no gás que não está em contato direto com a amostra, o processo é ilustrado na figura 2.6B.
- **Flexão termoelástica (FT):** no interior da amostra há um gradiente de temperatura em consequência da absorção da radiação modulada. A flexão da amostra ocorre devido a este gradiente pois, a expansão térmica da amostra depende da profundidade em relação à superfície iluminada. Este processo é ilustrado na figura 2.6C.

Dentro da câmara FA são geradas flutuações de pressão ao transferir o calor modulado da amostra para o gás. Um sinal elétrico é produzido ocasionado pelas flutuações que atuam no diafragma do microfone acoplado na célula FA, este é amplificado e gravado a fim de possibilitar uma análise posterior (discutida na seção 3.4). O sinal produzido possui uma amplitude  $\mathcal{I}$  que pode ser interpretada de acordo com os efeitos térmicos apresentados na amostra. A pressão  $P$  na célula depende da frequência de modulação  $f$  de acordo com o efeito dominante, DT ou FT, em um determinado intervalo de frequência. Portanto, a pressão FA pode ser descrita como [48, 53, 54]:

$$P = e^{i\omega t} \left\{ \frac{D_1}{\sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} \pm \frac{D_1 D_2}{\sigma_s^2 \sigma_g \sqrt{\alpha_g}} \left[ \frac{(l_s \sigma_s / 2) \sinh(l_s \sigma_s) - \cosh(l_s \sigma_s) + 1}{\sinh(l_s \sigma_s)} \right] \right\}, \quad (2.31)$$

onde  $\omega = 2\pi f$ ,  $\alpha_s$  e  $\alpha_g$  são respectivamente as difusividades térmicas da amostra e do gás na câmara do microfone, em que o sinal positivo é para incidência de luz dianteira e negativo para traseira, no sistema gás-amostra, sendo o ar como gás utilizado. Tem-se ainda que

$$D_1 = \frac{\gamma P_0 \beta_s I_0}{T_0 l_g \kappa_s} \quad D_2 = \frac{3 R_s^4 T_0 \alpha_T}{R_0^2 l_s^3} \quad (2.32a)$$

$$\sigma_s = a_s (1 + i) \quad \sigma_g = a_g (1 + i) \quad (2.32b)$$

$$a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} \quad a_g = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_g}} \quad (2.32c)$$

onde  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\gamma = c_p / c_v$  (razão entre os calores específicos do gás a pressão e volume constantes, respectivamente),  $P_0$  é a pressão ambiente,  $T_0$  é a temperatura ambiente,  $R_s$ ,  $\kappa_s$  e  $\beta_s$  são respectivamente o raio, a condutividade térmica e o coeficiente de absorção óptica superficial da amostra, note que por conta deste último parâmetro é possível realizar experiências de espectroscopia.  $l_g$  é a profundidade da célula FA e  $R_g$  é o raio da célula FA,  $\alpha_T$  é o coeficiente de expansão térmica da amostra,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $D_1$  é o coeficiente de difusão térmica e  $D_2$  é o coeficiente termoelástico. Já a intensidade  $\mathcal{I}$  do sinal é dada por  $\mathcal{I} = \sqrt{P P^*}$ , em que  $P^*$  é o complexo conjugado de  $P$ .

A equação 2.31 nos fornece a contribuição da difusão de calor para as flutuações de pressão através do primeiro termo, este termo mostra-se relevante para modulações de baixas frequências. Para altas frequências, o segundo termo é relativo à contribuição termoelástica para a pressão tornando-o termo dominante.

### 2.2.2 Método de McLean

Utilizando espectroscopia fotoacústica (EF), pretende-se conseguir dados sobre as propriedades de absorção óptica da liga de SnSe<sub>9</sub>. A partir do método de McLean para análise da banda de absorção é possível obter a energia de *gap* óptico  $E_g$  e inclusive informações sobre a transição interbanda.

Na região da borda de absorção o coeficiente de absorção óptico  $\mathcal{S}$  segue a seguinte equação [55, 56]:

$$\mathcal{S}h\nu = \mathcal{C}(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}, \quad (2.33)$$

em que  $\nu$  é a frequência do feixe incidente e  $\mathcal{C}$  é uma constante. Seguindo a equação 2.33, é feita uma análise do gráfico de absorção do material a fim de determinar os valores experimentais para  $E_g$  e  $n$ , sendo que os valores de  $n$  possíveis são:

- Transição direta permitida:  $n = 2$
- Transição direta proibida:  $n = \frac{2}{3}$
- Transição indireta permitida:  $n = \frac{1}{2}$
- Transição indireta proibida:  $n = \frac{1}{3}$

Onde transições diretas são aquelas que, o limiar da absorção óptica é uma medida da largura da banda proibida ( $E_g$ ), ou seja, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados ao mesmo vetor de onda  $\vec{k}$ . Ao absorver um fóton, simultaneamente são criados um elétron e um buraco – éxciton – que se atraem, o que permite a formação de estados ligantes com energia inferior àquela de pares de partículas livres. Um esquema deste efeito está ilustrado pela figura 2.7a. Em transições indiretas, existe uma separação entre elétrons e buracos, dada por um vetor de onda  $\vec{k}_c$ , desde o mínimo da banda de condução até o máximo da banda de valência, como mostra a figura 2.7b. Uma vez que o momento do fóton é insignificante, dentro da faixa de energias envolvidas, será necessário a criação de um fônon de vetor de onda  $\vec{K}$  e energia  $\hbar\Omega$ . Em geral as energias dos fônons são relativamente pequenas em comparação com a largura da banda proibida, sendo então, relativamente fácil acessá-los.

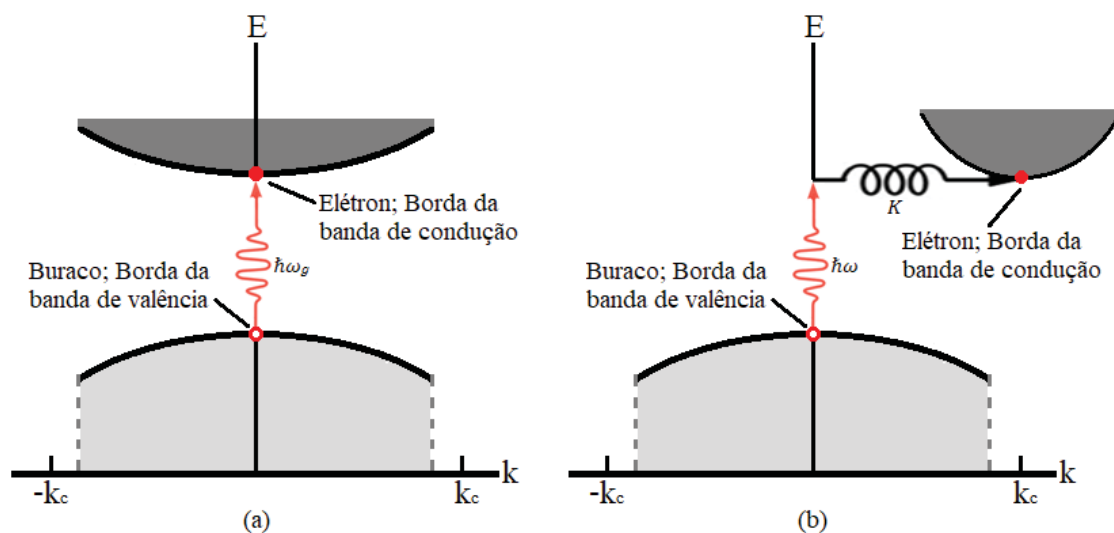


Figura 2.7: Ilustração das transições permitidas (a) direta, via fóton, e (b) indireta, via fóton e fônon.

Transições proibidas são transições que, a princípio, não são possíveis devido a uma regra de seleção particular. Embora as transições sejam nominalmente proibidas, existe uma pequena probabilidade de sua ocorrência espontânea, caso a entidade considerada seja elevada a um estado excitado, ou seja, essa probabilidade é muito menor do que aquela para qualquer transição permitida ou possível pelas regras de seleção. Portanto, se um estado puder desexcitar-se por meio de uma transição permitida ou de outra forma, havendo alta probabilidade de ocorrer antes que qualquer transição proibida aconteça.



## Capítulo 3

### Procedimentos Experimentais

Neste capítulo será apresentada uma descrição dos procedimentos experimentais adotados para este trabalho.

#### 3.1 Síntese do material

Utilizou-se neste trabalho os reagentes Se (Aldrich, pureza maior que 99,5+%) e Sn (Aldrich, pureza maior que 99,8%) em pó para a formação da liga amorfa  $\text{SnSe}_9$ , sintetizada pela técnica de Moagem Mecânica. Em relação à produção da liga, os reagentes em pó foram depositados em vasos de aço junto com 13 esferas de aço com diâmetro de 9,5 mm, de maneira que a razão entre as massas das esferas e a massa dos reagentes fosse de 10:1. Evitando contaminação de componentes externos devido ao contato com o ar, os vasos foram lacrados em atmosfera de argônio e, em seguida, colocados em um moinho planetário (Pulverisette 7 Premium Line, Fritsch) (vide figura 3.1). Iniciado o processo de sintetização, a amostra passou por 60 ciclos de 15 minutos em moagem e 10 minutos em repouso, totalizando 30 horas (dois processos de 15 horas) de moagem a uma velocidade de 400 rpm.

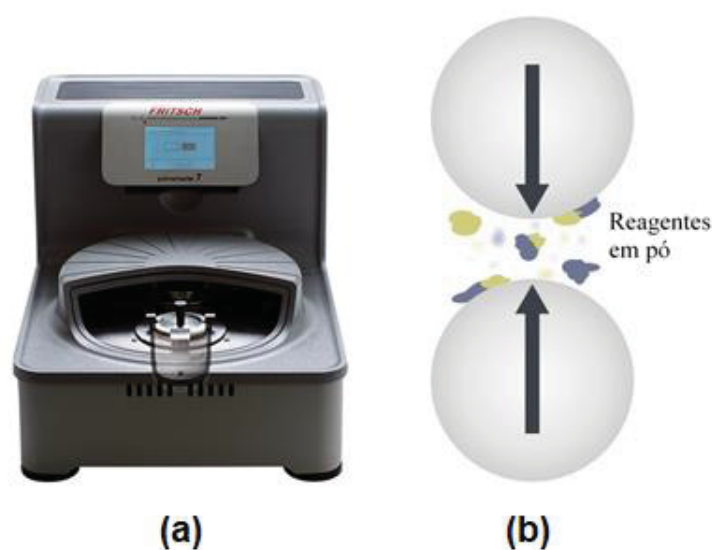


Figura 3.1: (a) Moinho planetário Pulverisette 7 Premium e (b) esquema de moagem dos reagentes em pó (colisão entre esferas e o pó, formando a amostra).

### 3.2 Difração de Raio X

A fim de verificar a amorfização do material, foram feitas medidas no difratômetro Shimadzu D7000, pertencente ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI), sob responsabilidade do Prof. Dr. Irineu Mazzaro. Foi utilizada a linha  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) na geometria  $\theta - 2\theta$ , com uma varredura com duração de 2 s por ponto, com passo  $\Delta\theta = 0,04^{\circ}$ .

### 3.3 Medidas XAFS

As medidas XAFS para liga  $\text{SnSe}_9$  em pó, foram feitas para borda K do selênio ( $E_K^{\text{Se}} = 12658 \text{ eV}$ ), realizadas na linha D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS (Campinas, Brasil). É possível ter uma visão geral da linha e um diagrama como mostrada pela figura 3.2.

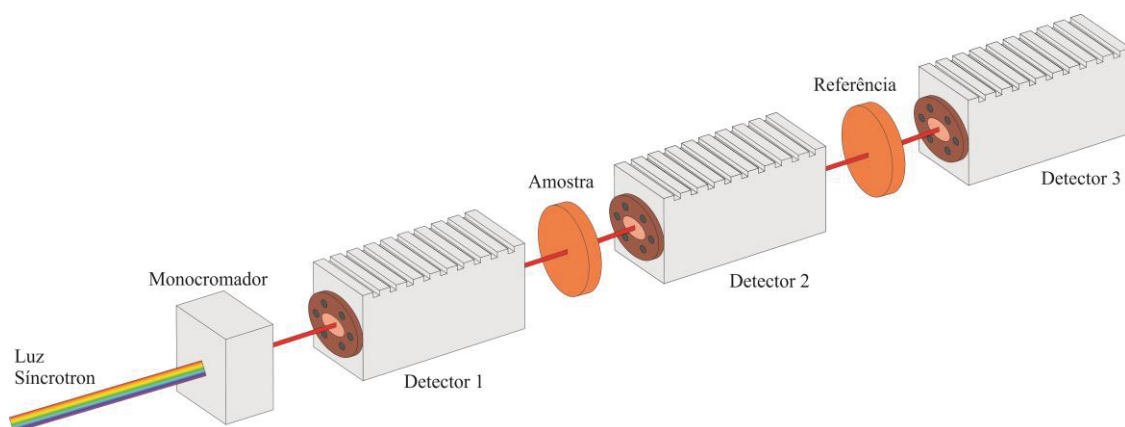


Figura 3.2: Figura esquemática da montagem experimental para medida XAFS em síncrotron.

O LNLS disponibilizou uma lâmina de Se cristalino que foi utilizada como referência para energia da borda. A seção transversal do feixe incidente na amostra foi de  $1 \times 4 \text{ mm}^2$  ( $h \times v$ ), a energia e corrente média do anel de armazenamento foram de 1,37 GeV e 190 mA, respectivamente.

A amostra foi medida no modo transmissão, onde o feixe proveniente do anel passa por três câmaras de ionização, em sequência. A amostra é colocada entre a primeira (detector 1) e segunda (detector 2) câmaras enquanto que a referência é colocada entre a segunda e terceira (detector 3) câmaras. O diagrama da figura 3.2 mostra que o feixe monocromático atravessa a primeira câmara de ionização, a intensidade  $I_0$  com que o

feixe atinge a amostra da liga  $\text{SnSe}_9$  é detectada. Em seguida o feixe é transmitido pela amostra e atravessa a segunda câmara de ionização, detectando uma intensidade  $I_1$  que atingirá a amostra de referência. Por fim, o feixe, agora transmitido pela referência, atravessa a terceira e última câmara sendo detectada uma intensidade  $I_2$ . Foram feitas medidas às temperaturas de 120, 160, 230 e 300 K e pelo menos duas medidas em cada temperatura foram obtidas.

Os programas ATHENA e ARTEMIS [43] foram utilizados para a análise dos dados de EXAFS. Ajustes foram feitos considerando simultaneamente ponderações  $k^n \chi(k)$ ,  $n = 1, 2, 3$ , e incluindo todas as temperaturas medidas. Fases e amplitudes foram obtidas utilizando o programa FEFF8.02 [43]. As faixas consideradas foram de  $k = 3,6$  a  $17 \text{ \AA}^{-1}$ , para a transformada do sinal EXAFS, e  $r = 1$  a  $3 \text{ \AA}$ , para a transformada inversa.

### 3.4 Espectroscopia Fotoacústica

A amostra, nesse experimento, é utilizada em forma de pó, que é depositado em uma região cilíndrica, de diâmetro 5 mm por 4 mm de profundidade, dentro da célula FA de latão. A montagem experimental está apresentada na figura 3.3.

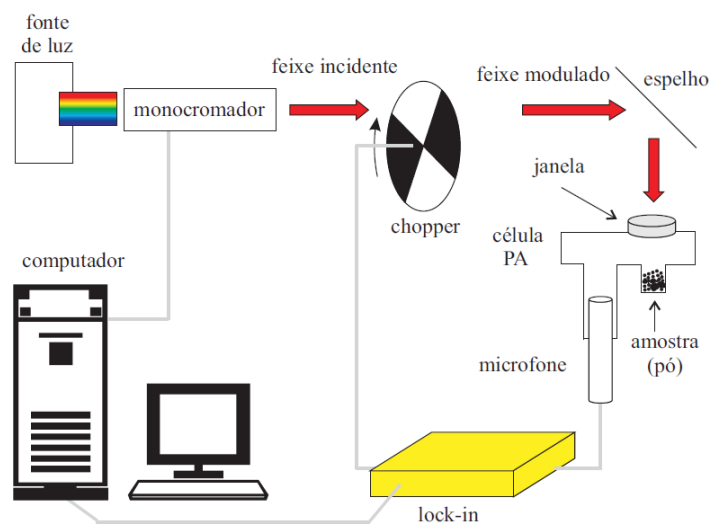


Figura 3.3: Configuração experimental para medidas de espectroscopia fotoacústica.

Foram realizadas medidas utilizando luz de excitação produzida por uma fonte de luz (66921, Newport)<sup>2</sup> utilizando uma lâmpada de Xe de 1000 W. O feixe de luz passa por um monocromador (CornerStone 130, Newport), para que sejam selecionados os comprimentos de onda que se tornarão dados da medida.

<sup>2</sup> Mais detalhes sobre a fonte de luz, como o seu espectro de emissão, disponível em <https://www.newport.com/p/66921>.

Em seguida o feixe monocromático passará por um chopper com frequência de modulação constante  $f$  (para esse trabalho foi fixado em 31 Hz). O feixe modulado é então refletido por um espelho e passa através da janela da célula feita de sílica fundida, finalmente chegando à amostra depositada no interior da célula FA, apresentada pela figura 3.4.

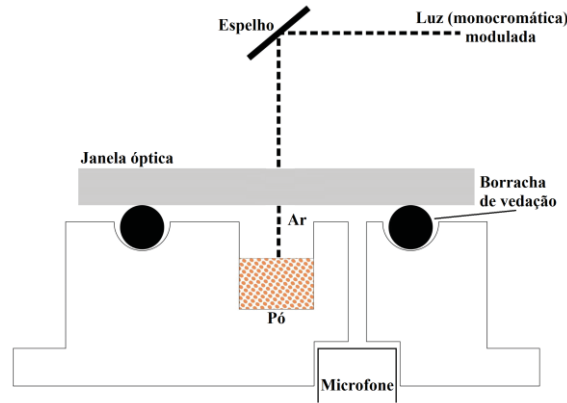


Figura 3.4: Ilustração esquemática da célula fotoacústica utilizada no experimento EF.

O sinal  $\mathcal{I}$  gerado pela interação do feixe modulado com a amostra, é captado por um microfone de precisão (4950, Brüel & Kjær) e é amplificado pelo Lock-in (SR830, Stanford Research Systems). As medidas foram realizadas entre os comprimentos de onda 200 nm a 1995 nm, para a liga amorfa  $\text{SnSe}_9$  e para o material de referência (carvão ativado), e utilizou-se, a relação  $\mathcal{S} = \mathcal{I}_{\text{SnSe}_9} / \mathcal{I}_{\text{ref}}$  para obtenção do espectro de absorção da liga amorfa. O gráfico da figura 3.5 apresenta as intensidades  $\mathcal{I}_{\text{SnSe}_9}$  e  $\mathcal{I}_{\text{ref}}$ . O processo de obtenção de dados foi automatizado no LSCM, utilizando o programa NI LabVIEW.

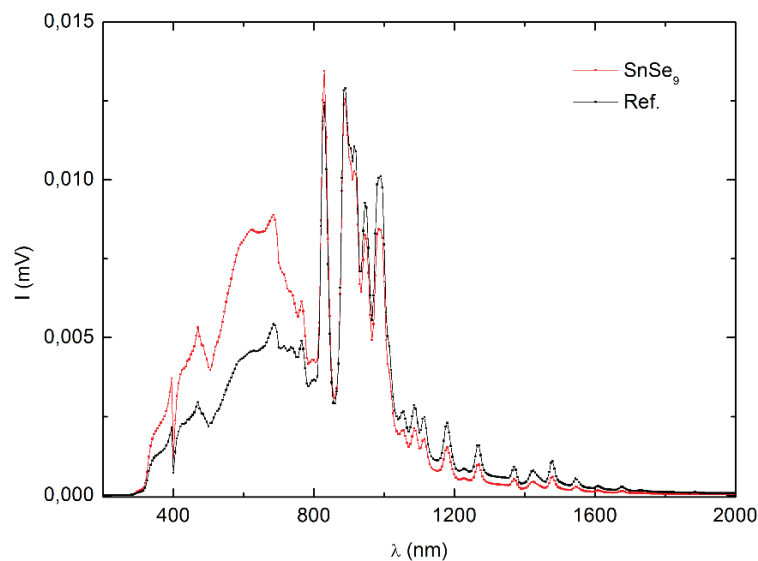


Figura 3.5: Intensidades ( $\mathcal{I}$ ) do sinal fotoacústico, captados pelo microfone, para  $\text{SnSe}_9$  (vermelho) e carvão ativado (preto).

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos para a liga amorfa SnSe<sub>9</sub>.

#### 4.1 Caracterização Estrutural

##### 4.1.1 DRX

A técnica DRX foi utilizada para avaliar a evolução da formação da liga, que foi sintetizada seguindo os parâmetros descritos na seção 3.1, tais parâmetros são relevantes pois o resultado final da liga obtida, por moagem mecânica, depende das condições de moagem utilizadas [57]. A figura 4.1 mostra os resultados obtidos após dois processos de 15 h de moagem a 400 rpm, totalizando um período de 30 h, utilizando 13 esferas de aço na razão de 10:1.

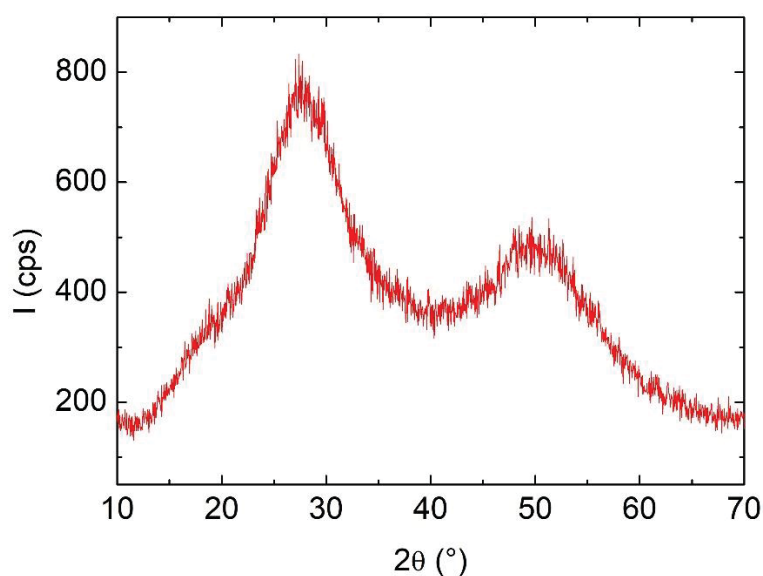


Figura 4.1: Padrão de difração de raio X da liga SnSe<sub>9</sub> para dois processos de 15h, totalizando 30h de moagem.

É possível verificar que, passado este período, a amostra estava amorfa, uma vez que a curva apresenta um padrão característico de amostras amorfas. Machado *et al.* [58] obtiveram a liga amorfa Se<sub>9</sub>S após 25 h de moagem a 350 rpm utilizando no processo, 15 esferas de aço de diâmetro de 10 mm na razão 9:1. Em relação a liga amorfa GaSe<sub>9</sub>,

Siqueira *et al.* [16] reportaram serem necessárias apenas 15 h de moagem com os demais parâmetros sendo idênticos aos deste trabalho. Kostrzepa *et al.* [59] utilizou 19 esferas de aço na razão 9:1, obtendo a liga amorfa  $\text{TeSe}_9$  após 30h de moagem a 350 rpm.

#### 4.1.2 EXAFS

Para o estudo das propriedades estruturais da liga amorfa  $\text{SnSe}_9$ , foram utilizados os dados de EXAFS levando em consideração a técnica de expansão de cumulantes. Para tanto, os programas ATHENA e ARTEMIS que fazem parte do pacote de programas IFEFFIT [43], foram utilizados. Estes programas permitem obter as propriedades estruturais e térmicas da liga.

Podemos verificar através do gráfico da figura 4.2 que há a ligação química entre Se e Sn no âmbito atômico, mesmo a liga possuindo baixa concentração de Sn, uma vez que este gráfico apresenta o mesmo comportamento da curva da folha de selênio cristalino, que serviu de referência. Quando comparamos a mesma região medida para ambos os materiais, verifica-se que ocorre uma mudança da intensidade e das posições das bordas, assim como nas oscilações pós bordas, das ligas  $\text{SnSe}_9$  e Se cristalino, indicando que há alteração com a adição de Sn.

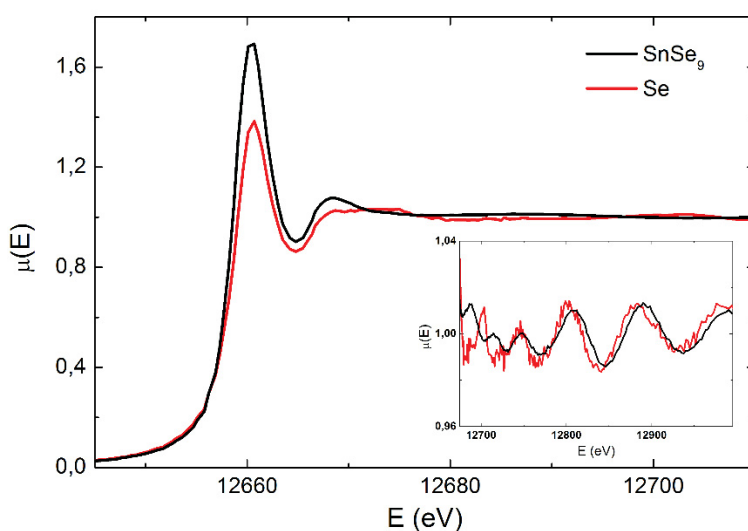


Figura 4.2: Comparação entre a região de XANES da liga  $\text{SnSe}_9$  e a referência Se em 300 K na borda K de Se. No detalhe, diferença de fase do sinal de absorção entre  $\text{SnSe}_9$  e Se.

A figura 4.3 mostra as oscilações  $k\chi(k)$  obtidas após um tratamento de dados utilizando o ATHENA, a partir das medidas de EXAFS nas bordas K de Se para as temperaturas 120 K, 160 K, 230 K e 300 K.

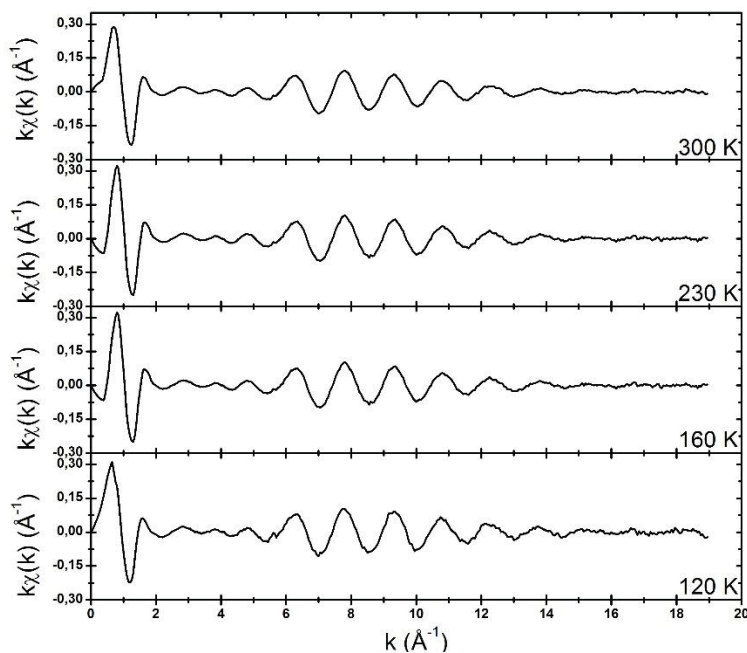


Figura 4.3: Oscilações EXAFS da liga SnSe<sub>9</sub> na borda K do Se, obtidas em 120 K, 160 K, 230 K e 300 K.

Após realizar a transformada de Fourier nestes dados obtemos sua magnitude como mostra o gráfico da figura 4.4. Note que existe apenas uma camada de coordenação na borda de Se, como era esperado para ligas amorfas. Outro padrão notável é o aumento das intensidades para a primeira camada de coordenação à medida que a temperatura diminui, sugerindo que há a diminuição na desordem térmica, e consequentemente, na desordem total, medida pelo cumulante  $C_2$ . A partir desses dados é possível utilizar o ARTEMIS para ajuste dos próximos dados.

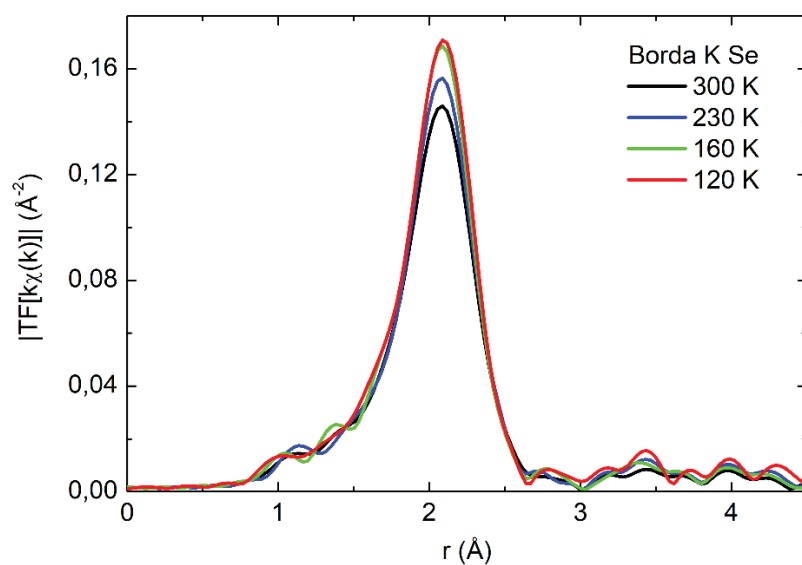


Figura 4.4: Magnitude da transformada de Fourier (TF) de  $k\chi(k)$  às temperaturas 120 K (linha vermelha), 160 K (linha azul), 230 K (linha verde) e 300 K (linha preta) na borda K do Se.

Alguns parâmetros estruturais não dependem da temperatura da medida, ou seja, permanecem os mesmos em todas as temperaturas consideradas. A fim de realizar os ajustes foi considerado o modelo de Einstein (E).

**Modelo E:** Determina  $C_2$  e  $C_3$  através das equações 2.29 e 2.30.

Utilizando este modelo, obtêm-se os números de coordenação  $N_{E,se-se}$ ,  $N_{E,se-sn}$ , duas constantes anarmônicas  $\kappa_{3,se-se}$ ,  $\kappa_{3,se-sn}$ , duas temperaturas de Einstein  $\Theta_{E,se-se}$ ,  $\Theta_{E,se-sn}$ , duas contribuições estruturais para desordem  $C_{2,est,se-se}^E$ ,  $C_{2,est,se-sn}^E$  e duas contribuições estruturais para a assimetria  $C_{3,est,se-se}^E$ ,  $C_{3,est,se-sn}^E$ . Sendo que todos estes parâmetros não dependem da temperatura (tabelas 4.1 e 4.2).

A partir do modelo E e dos parâmetros citados, utilizando o programa ARTEMIS, realizou-se o ajuste (figura 4.5), em diferentes temperaturas, para o módulo da transformada de Fourier, na faixa de 1 a 3 Å. Note que cada par dos parâmetros citados estão vinculados para todas as temperaturas, inclusive as curvas das equações 2.29 e 2.30, o que é relevante para o processo de ajuste. Os quadrados pretos representam os ajustes para o modelo E. Os dados estão em concordância, mostrando que o modelo se encaixa com os dados experimentais.

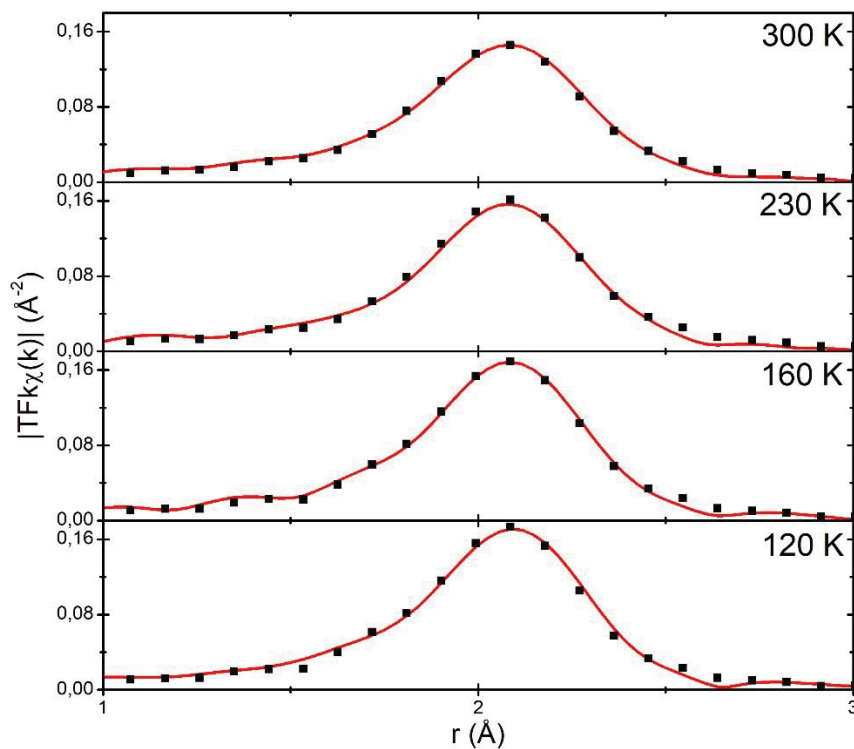


Figura 4.5: Ajustes, considerando o modelo E (pontos pretos), do módulo da transformada de Fourier (linhas vermelhas) para as temperaturas 120 K, 160 K, 230 K e 300 K.



Os parâmetros estruturais e térmicos adquiridos através dos gráficos, são mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2. Vemos que os pares Se-Se possuem uma menor desordem estrutural em comparação aos pares Se-Sn,  $C_{2,est,Se-Se}^E = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  e  $C_{2,est,Se-Sn}^E = (3,7 \pm 3,1) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  respectivamente, isto indica que a rede do reagente original, formada por átomos de Se, é pouco alterada pela moagem mecânica. Em relação aos pares Se-Sn a desordem estrutural é em torno de duas vezes e meia maior que a dos pares Se-Se, indicando que neste caso, os átomos de estanho são forçados a penetrarem na rede do selênio, de modo que ocorre uma alteração na valência de alguns átomos de Se, como indicam os números médios de coordenação.

Tabela 4.1: Números de coordenação médios e componentes estruturais dos cumulantes  $C_{2,est}$  e  $C_{3,est}$  obtidos da análise dos dados de EXAFS considerando os modelos **E** para liga SnSe<sub>9</sub>.

Ligação	N <sub>E</sub>	$C_{2,est}^E$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ )	$C_{3,est}^E$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ )
Se-Se	$1,96 \pm 0,07$	$1,5 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,03$
Se-Sn	$0,35 \pm 0,06$	$3,7 \pm 3,1$	$2,5 \pm 0,2$

Tabela 4.2: Temperaturas de Einstein, constates de mola efetivas, frequências de Einstein e constantes anarmônicas obtidos considerando o modelo **E** para a liga SnSe<sub>9</sub>.

Ligação	$\Theta_E$ (K)	$\kappa_e^E$ (eV/ $\text{\AA}^2$ )	$\nu_E$ (THz)	$\kappa_3$ (eV/ $\text{\AA}^3$ )
Se-Se	$371 \pm 10$	$9,6 \pm 0,5$	7,7	3,5
Se-Sn	$477 \pm 32$	$19,2 \pm 2,6$	9,9	-1112

Uma vez que não foram encontrados, na literatura, dados estruturais importantes para a ligas com os elementos Se e Sn na mesma estequiometria deste trabalho, os dados obtidos serão comparados com os dados de SnSe e SnSe<sub>2</sub> (cristalinos), e, inclusive, com os de outras ligas de selênio (amorfes).

Em relação às composições cristalinas SnSe (grupo espacial P<sub>nma</sub>) e SnSe<sub>2</sub> (grupo espacial P<sub>3m1</sub>), verificamos da tabela 4.3 que os números de coordenação das ligações Se-Se são N<sub>Se-Se</sub> = 4 para SnSe (obtidos por Chen *et al.* [60]) e N<sub>Se-Se</sub> = 3 para SnSe<sub>2</sub> (obtidos

por Liu e Chang [61]), enquanto que das ligações Se-Sn são  $N_{\text{Se-Sn}} = 1$  para SnSe e  $N_{\text{Se-Sn}} = 3$  para SnSe<sub>2</sub>, indicando que para SnSe cada átomo de selênio liga-se com outros 4 átomos de selênio e mais um átomo de estanho, entretanto, para SnSe<sub>2</sub> cada átomo de selênio liga-se com outros 3 átomos de selênio e estanho. Para os pares Sn-Sn Chen *et al.* [60] obtiveram  $N_{\text{Sn-Sn}} = 2$  e Liu e Chang [61] obtiveram  $N_{\text{Sn-Sn}} = 6$ . Já para as ligas amorfas, foram obtidos os números médios de coordenação nos valores  $N_{\text{Se-Se}} = 1,96 \pm 0,07$  e  $N_{\text{Se-Sn}} = 0,35 \pm 0,06$ . Dos resultados obtidos na literatura para outras ligas, Siqueira *et al.* [16] relatam que a liga GaSe<sub>9</sub> possui valores de  $N_{\text{Se-Se}} = 2,03 \pm 0,08$ ,  $N_{\text{Se-Ga}} = 0,34 \pm 0,03$  e  $N_{\text{Ga-Ga}} = 0,14 \pm 0,09$ , já para as ligas Se<sub>9</sub>S e TeSe<sub>9</sub>, os valores descritos, respectivamente, são:  $N_{\text{Se-Se}} = 1,71 \pm 0,03$  e  $N_{\text{Se-S}} = 0,23 \pm 0,04$  por Machado *et al.* [58] e  $N_{\text{Se-Se}} = 1,8 \pm 0,1$  e  $N_{\text{Se-S}} = 0,3 \pm 0,1$  por Kostrzepa *et al.* [59]. Tanto neste trabalho quanto nos demais trabalhos, sobre materiais amorfos, é notável que há um valor menor no número médio de coordenação dos pares Se-Sn assim como nos pares Se-X (em que X = Sn, Ga, S e Te), o que já era esperado devido à menor concentração de estanho.

Tabela 4.3: Comparação com a literatura entre números médios de coordenação para ligações Se-Se e Se-X.

Amostra	$N_{\text{Se-Se}}$	$N_{\text{Se-X}}$	Referência
SnSe (P <sub>nma</sub> )	4	1	[60]
SnSe <sub>2</sub> (P <sub>3m1</sub> )	3	3	[61]
SnSe <sub>9</sub>	$1,96 \pm 0,07$	$0,35 \pm 0,06$	Este trabalho
GaSe <sub>9</sub>	$2,03 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,03$	[16]
Se <sub>9</sub> S	$1,71 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,04$	[58]
TeSe <sub>9</sub>	$1,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	[59]

Podemos ver na tabela 4.4 que a temperatura de Einstein encontrada para os pares Se-Se foi de  $\Theta_{E,\text{Se-Se}} = 371 \pm 10$  K e para os pares Se-Sn foi de  $\Theta_{E,\text{Se-Sn}} = 477 \pm 32$  K, enquanto que Kostrzepa *et al.* [59] encontraram para a liga TeSe<sub>9</sub> os valores de  $\Theta_{E,\text{Se-Se}} = 362 \pm 23$  K e  $\Theta_{E,\text{Se-Te}} = 458 \pm 43$  K, Siqueira *et al.* [16] obtiveram os valores de  $\Theta_{E,\text{Se-Se}} = 361 \pm 8$  K  $\Theta_{E,\text{Se-Ga}} = 328 \pm 8$  K para a liga GaSe<sub>9</sub> e Machado *et al.* [58] relataram os valores de  $\Theta_{E,\text{Se-Se}} = 388 \pm 11$  K e  $\Theta_{E,\text{Se-S}} = 411 \pm 134$  K. Lembrando que a temperatura de Einstein está relacionada com a vibração da rede, portanto, há pouca alteração para os pares Se-Se em geral se comparado aos pares Se-X.

Tabela 4.4: Comparação, com amostras amorfas da literatura, entre temperaturas de Einstein para ligações Se-Se e Se-X.

Amostra	$\Theta_{E,Se-Se}$ (K)	$\Theta_{E,Se-X}$ (K)	Referência
SnSe <sub>9</sub>	$371 \pm 10$	$477 \pm 32$	Este trabalho
GaSe <sub>9</sub>	$361 \pm 8$	$328 \pm 8$	[16]
Se <sub>9</sub> S	$388 \pm 11$	$411 \pm 134$	[58]
TeSe <sub>9</sub>	$362 \pm 23$	$458 \pm 43$	[59]

A tabela 4.5 apresenta valores para as constantes de mola efetivas  $\kappa_e^E$ . Note que as ligações Se-Se estão associadas a uma constante de mola menor ( $9,6 \pm 0,5$  eV/Å<sup>2</sup>) do que as ligações Se-Sn ( $19,2 \pm 2,6$  eV/Å<sup>2</sup>), indicando que os pares Se-Sn são mais rígidos que os Se-Se portanto, a interação entre os átomos Se e Sn é mais intensa que entre os átomos Se e Se. Este resultado difere das ligações Se-Se e Se-Ga do trabalho de Siqueira *et al.* [16] onde foram obtidos os valores de  $9,1 \pm 0,4$  eV/Å<sup>2</sup> e  $7,0 \pm 0,3$  eV/Å<sup>2</sup> respectivamente e também das ligações Se-Se e Se-S do trabalho de Machado *et al.* que relataram, respectivamente,  $10,6$  eV/Å<sup>2</sup> e  $6,85$  eV/Å<sup>2</sup>, no entanto, se assemelha com o trabalho de Kostrzepa *et al.* [59], que obtiveram valores para liga amorfa TeSe<sub>9</sub> de  $7,5 \pm 1,2$  eV/Å<sup>2</sup> para ligações Se-Se e  $18,2 \pm 3,4$  eV/Å<sup>2</sup> para ligações Se-Te. Lembrando que as massas atômicas dos elementos Ga e S são menores que Se, diferentemente de Sn e Te, sendo que as constantes de mola efetivas dependem diretamente das massas reduzidas dos elementos. Os valores obtidos neste trabalho para a constante anarmônica  $\kappa_3$  foram de  $\kappa_{3,Se-Se} = 3,5$  eV/Å<sup>3</sup> e  $\kappa_{3,Se-Sn} = -1112$  eV/Å<sup>3</sup>.

Tabela 4.5: Comparação, com amostras amorfas da literatura, entre constantes de mola efetivas para ligações Se-Se e Se-X.

Amostra	$\kappa_{e,Se-Se}^E$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$\kappa_{e,Se-X}^E$ (eV/Å <sup>2</sup> )	Referência
SnSe <sub>9</sub>	$9,6 \pm 0,5$	$19,2 \pm 2,6$	Este trabalho
GaSe <sub>9</sub>	$9,1 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,3$	[16]
Se <sub>9</sub> S	$10,6$	$6,85$	[58]
TeSe <sub>9</sub>	$7,5 \pm 1,2$	$18,2 \pm 3,4$	[59]

O segundo cumulante ( $C_2$ ), fisicamente a desordem total ( $\sigma^2$ ) da distribuição dos pares, é mostrada em função da temperatura na figura 4.6. O gráfico da figura 4.6 indica

que a desordem associada aos pares Se-Sn é maior que a desordem associada aos pares Se-Se, por conta da maior vibração, entretanto, a taxa com que a desordem associada aos pares Se-Sn em relação a temperatura, varia com menos intensidade.

Considerando o modelo E, podemos comparar os resultados deste trabalho com os resultados obtidos por Siqueira *et al.* [16]. Os resultados para desordem total obtidos naquele trabalho para temperatura de 300 K foram de  $C_{2,Se-Se}^E = (4,2 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  e  $C_{2,Se-Ga}^E = (9 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  enquanto que neste trabalho foi obtido  $C_{2,Se-Se}^E = (4,5 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  e  $C_{2,Se-Sn}^E = (5 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . Desta maneira, as desordens para os pares Se-Se são menores na liga SnSe<sub>9</sub>, quando comparadas com os pares Se-Sn, onde ocorre um aumento pequeno.

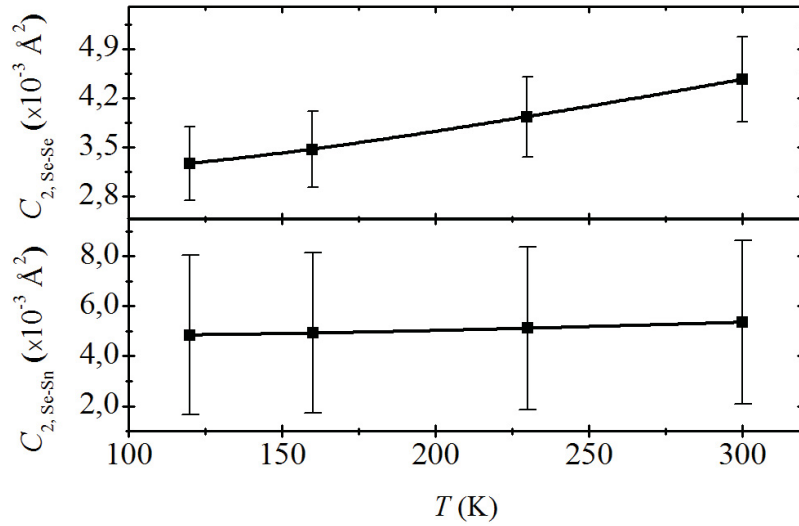


Figura 4.6: Cumulantes  $C_{2,i-j}$  obtidos por EXAFS para liga SnSe<sub>9</sub> considerando modelo E (quadrados pretos), as linhas cheias reproduzem as curvas teóricas dadas pela equação 2.29.

Foi encontrado também o terceiro cumulante ( $C_3$ ). Este parâmetro é o termo que está relacionado com a assimetria da distribuição dos pares. Da tabela 4.1, foram obtidos os valores de  $C_{3,est,Se-Se}^E = (0,10 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$  para os pares Se-Se e  $C_{3,est,Se-Sn}^E = (2,5 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ \AA}^3$  para os pares Se-Sn, mostrando que os valores de assimetria estrutural associado aos pares de Se-Sn é menor que a dos pares Se-Se.

No gráfico da figura 4.7 é apresentada a assimetria total ( $\sigma^{(3)}$ ) em função da temperatura. Usando o modelo E (quadrados pretos) há um comportamento monotônico com o aumento de temperatura para a assimetria associada aos pares Se-Se entretanto, há uma diminuição da assimetria associada aos pares Se-Sn conforme o aumento da temperatura, por conta do valor negativo da constante anarmônica.

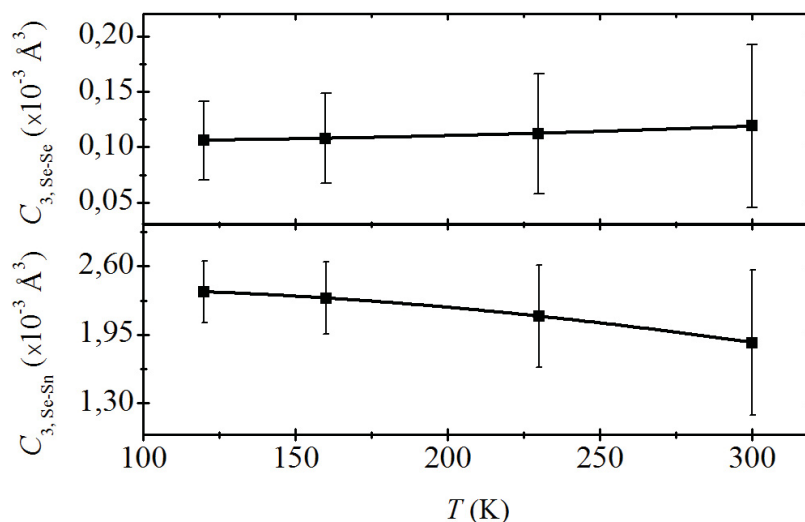


Figura 4.7: Cumulantes  $C_{3,i-j}$  obtidos dos dados EXAFS para liga SnSe<sub>9</sub> considerando o modelo E (quadrados pretos), as linhas cheias representam as curvas teóricas dadas pela equação 2.30.

São apresentados no gráfico da figura 4.8 os valores das distâncias interatômicas médias ( $R$ ) obtidas levando em consideração o modelo E (quadrados pretos), correspondentes ao primeiro cumulante ( $C_1$ ). Nota-se que as distâncias interatômicas médias comportam-se de maneira que, para os pares Se-Se há uma diminuição destas distâncias até a temperatura de 230 K, aumentando na temperatura de 300 K, enquanto que para os pares Se-Sn as distâncias aumentam com a temperatura até 230 K e para a temperatura de 300 K este valor diminui. Nesse sentido, até certa temperatura os pares de Se-Se possuem comportamento de maior aproximação enquanto que os pares de Se-Sn possuem comportamento de afastamento, alterando o comportamento de ambos para a temperatura de 300 K onde é verificado maior aproximação dos pares de Se-Sn.

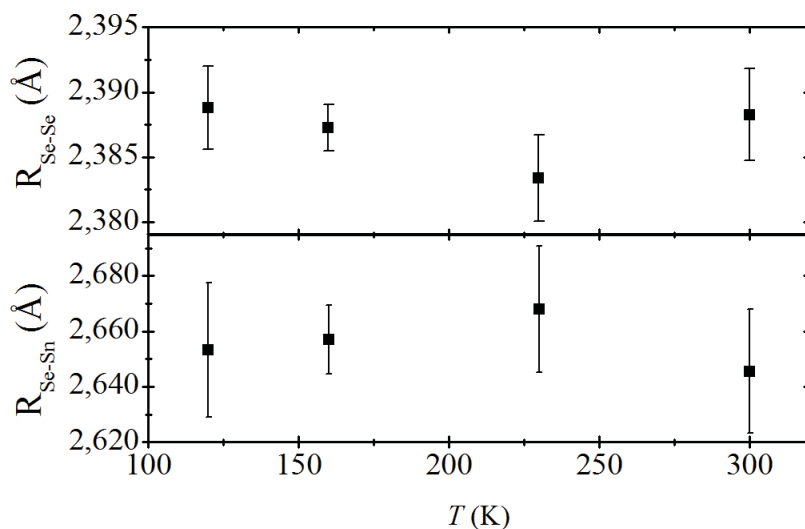


Figura 4.8: Distâncias interatômicas médias ( $R_{i-j}$ ), obtidas dos cumulantes  $C_{1,i-j}$  a partir dos dados de EXAFS para liga SnSe<sub>9</sub>, considerando o modelo E (quadrados pretos).

A tabela 4.6, lista os valores obtidos para as distâncias interatômicas médias a partir do modelo E.

Tabela 4.6: Distâncias interatômicas médias ( $R_{i-j}$ ) para liga SnSe<sub>9</sub>, obtidas dos cumulantes  $C_{1,i-j}$  considerando o modelo E.

$T(K)$	$R_{Se-Se} (\text{\AA})$	$R_{Se-Sn} (\text{\AA})$
120	$2,389 \pm 0,003$	$2,65 \pm 0,02$
160	$2,387 \pm 0,002$	$2,66 \pm 0,01$
230	$2,383 \pm 0,003$	$2,67 \pm 0,02$
300	$2,388 \pm 0,003$	$2,65 \pm 0,02$

Pode-se comparar com a literatura (tabela 4.7), alguns dos valores encontrados no presente trabalho (tabela 4.6), tais como  $C_{1,Se-Se}^E = 2,387 \pm 0,002 \text{\AA}$  e  $C_{1,Se-Sn}^E = 2,66 \pm 0,01 \text{\AA}$  para temperatura de 160 K e  $C_{1,Se-Se}^E = 2,388 \pm 0,003 \text{\AA}$  e  $C_{1,Se-Sn}^E = 2,65 \pm 0,02 \text{\AA}$  para a temperatura de 300 K, já os valores obtidos por Siqueira *et al.* [16] foram para a temperatura de 160 K:  $C_{1,Se-Se}^E = 2,358 \pm 0,002 \text{\AA}$  e  $C_{1,Se-Ga}^E = 2,438 \pm 0,003 \text{\AA}$  e, para a temperatura de 300 K:  $C_{1,Se-Se}^E = 2,361 \pm 0,002 \text{\AA}$  e  $C_{1,Se-Ga}^E = 2,449 \pm 0,004 \text{\AA}$ . É possível comparar também com os valores de SnSe cristalino ortorrômbico (grupo espacial  $P_{nma}$ ), onde Chen *et al.* [60], obtiveram uma distância dos pares Se-Se de 3,897  $\text{\AA}$  e os pares Se-Sn de 2,764  $\text{\AA}$ , a partir da análise de Rietveld. Em relação aos valores para SnSe<sub>2</sub> cristalino trigonal (grupo espacial  $P_{\bar{3}m1}$ ) Liu e Chang [61], relataram que a distância dos pares Se-Se foi de 3,766  $\text{\AA}$  e dos pares Se-Sn de 2,679  $\text{\AA}$ .

Tabela 4.7: Comparação, com amostras amorfas da literatura, entre Distâncias interatômicas médias para ligações Se-Se e Se-X a temperatura de 300 K.

Amostra	$R_{Se-Se} (\text{\AA})$	$R_{Se-X} (\text{\AA})$	Referência
SnSe ( $P_{nma}$ )	3,897	2,764	[60]
SnSe <sub>2</sub> ( $P_{\bar{3}m1}$ )	3,766	2,679	[61]
SnSe <sub>9</sub>	$2,388 \pm 0,003$	$2,65 \pm 0,02$	Este trabalho
GaSe <sub>9</sub>	$2,361 \pm 0,002$	$2,449 \pm 0,004$	[16]
Se <sub>9</sub> S	$2,350 \pm 0,004$	$2,33 \pm 0,02$	[58]
TeSe <sub>9</sub>	$2,341 \pm 0,002$	$2,58 \pm 0,01$	[59]

Dos resultados expostos, é possível afirmar que os pares Se-Se tendem a ficar bastante distantes para fase cristalina, porém, no caso da liga  $\text{SnSe}_9$ , em que a fração de Sn é menor, os pares Se-Se tendem a se aproximar, enquanto que as distâncias interatômicas dos pares Se-Sn não se alteram com a mesma proporção.

A partir dos números médios de coordenação (tabela 4.1) e dos cumulantes  $C_1^E$ ,  $C_2^E$  e  $C_3^E$ , utilizando a equação 2.27, reconstrói-se as funções  $g_{ij}(r, T)$ . É notável, através dos gráficos da figura 4.9, que a distribuição dos pares Se-Sn possui maior assimetria do que para os pares Se-Se, como já observado pelo gráfico da figura 4.7.

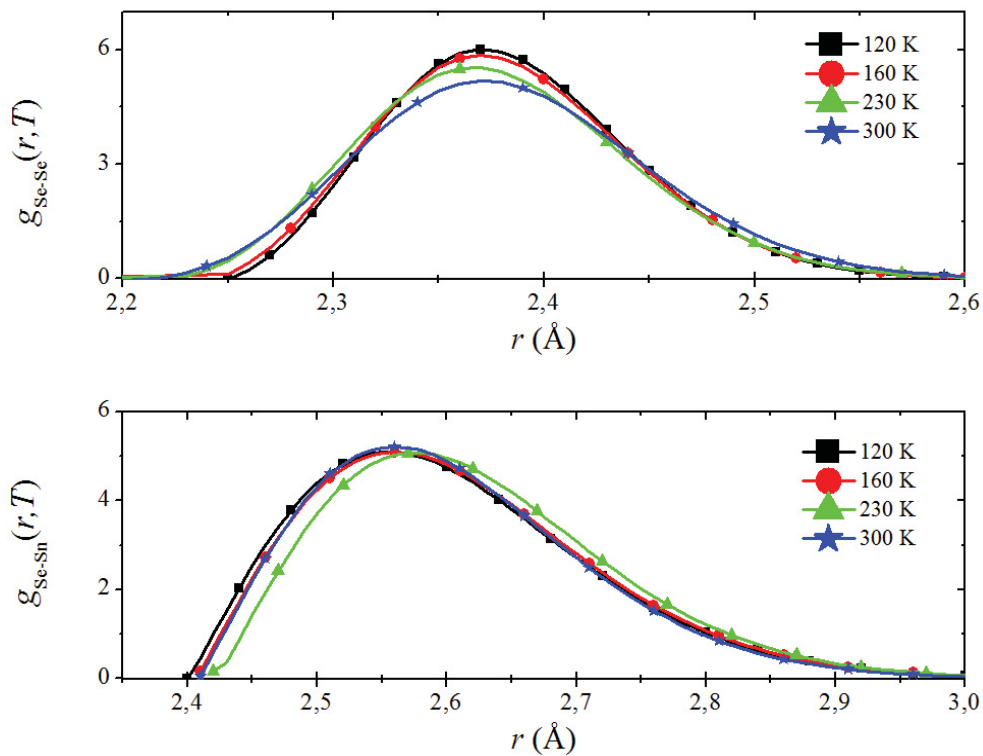


Figura 4.9: Reconstrução das funções  $g_{ij}(r, T)$ , a partir dos cumulantes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  obtidos pelo modelo E para a liga  $\text{SnSe}_9$ , nas temperaturas 300 K (estrelas azuis), 230 K (triângulos verdes), 160 K (círculos vermelhos) e 120 K (quadrados pretos), para os pares Se-Se (acima) e Se-Sn (embaixo).

#### 4.2 Espectroscopia Fotoacústica

As medidas foram realizadas entre os comprimentos de onda 200 nm a 1995 nm como visto na seção 3.4. Foi obtido, utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica, o espectro de absorção da liga amorfa  $\text{SnSe}_9$  através da normalização  $\mathcal{S} = \mathcal{I}_{\text{SnSe}_9} / \mathcal{I}_{\text{ref}}$ , em que a referência é o carvão ativado. O espectro de absorção está representado no gráfico da figura 4.9.

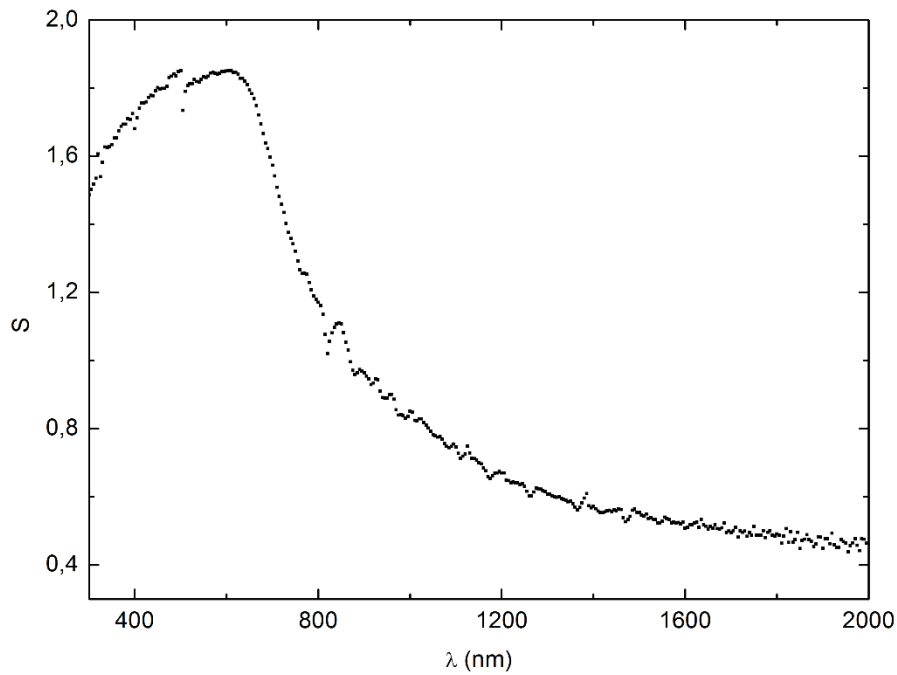


Figura 4.10: Espectro de absorção  $S$  em função do comprimento de onda incidente.

É possível verificar, através do método de McLean (seção 2.2.2), que a equação 2.33, descreve a borda de absorção e a reta da figura 4.10 indica o seu ajuste – após definir  $n = 2$  (transição direta). A partir dos ajustes, observa-se que há um *gap* direto localizado em  $E_g = (1,51 \pm 0,03)$  eV. Este *gap* está localizado na região do infravermelho próximo (IV-p), equivalente a  $\lambda_g = 821$  nm. Na região do visível e do ultravioleta a liga apresenta opacidade.

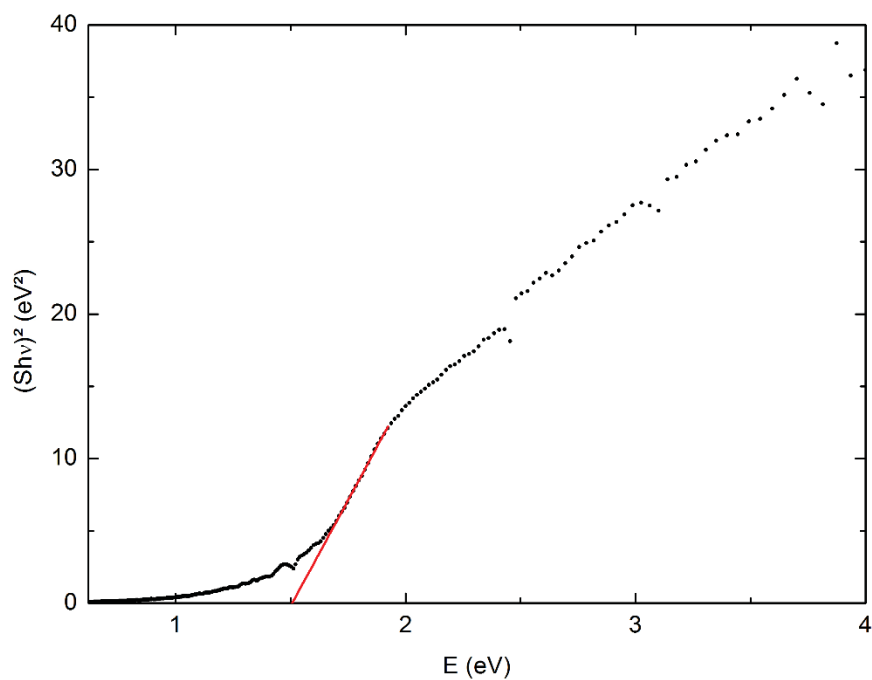


Figura 4.11: Gráfico para medida de EF da liga amorfa SnSe<sub>9</sub> (quadrados pretos) e o ajuste da banda de absorção dado pela equação 2.33 (linha vermelha) com  $n = 2$ .



Não foram encontrados na literatura resultados que nos permitem comparar o valor de  $E_g$ , considerando transições diretas, para a liga  $\text{SnSe}_9$  ou estequiometrias próximas, entretanto, é possível comparar com uma outra medida feita no LSCM para o Se amorfo, em que foi obtido o valor de  $E_g = (1,56 \pm 0,05)$  eV (semelhantemente definindo  $n = 2$ ).

Já para transições indiretas ( $n = 1/2$ ) foi verificado, através do método de McLean, o valor de  $E_g = (0,72 \pm 0,02)$  eV para a liga  $\text{SnSe}_9$  e em relação ao Se, o valor de  $E_g = (0,79 \pm 0,03)$  eV. O ajuste realizado em relação a este tipo de transição está apresentado pela figura 4.12.

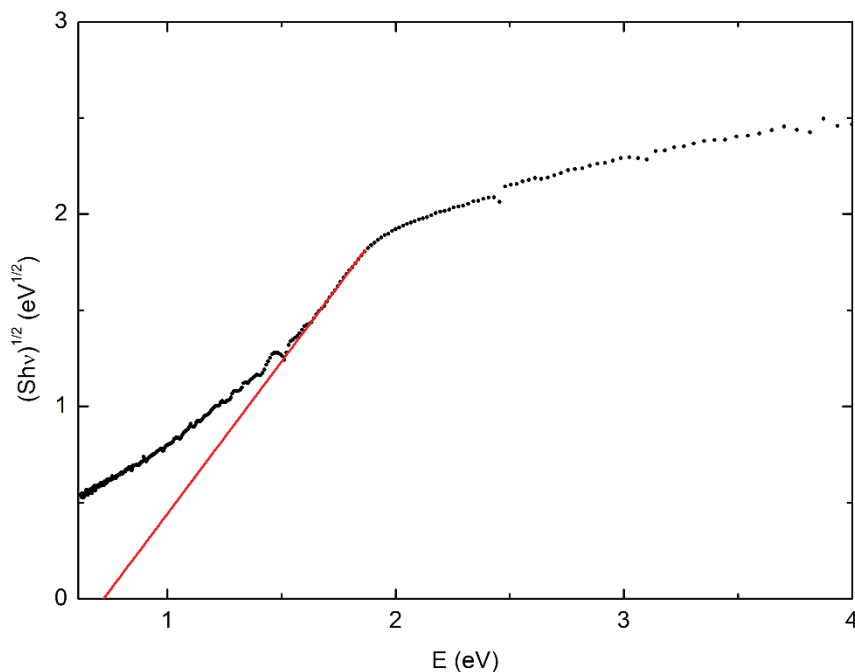


Figura 4.12: Gráfico para medida de EF da liga amorfa  $\text{SnSe}_9$  (quadrados pretos) e o ajuste pelo método de McLean (equação 2.33) (linha vermelha) com  $n = 1/2$ .

Foram encontrados na literatura [35, 38] diferentes valores para  $E_g$ , em diferentes estequiometrias, tais valores são apresentados na tabela 4.4, obtidos a partir de medidas utilizando espectrofotômetro de duplo feixe. Ao comparar esses valores nota-se que com o aumento da concentração de Sn a energia de *gap* diminui, fazendo com que ele se mova da região do visível para a região de IV-p. Os dados de Imran [35] são para filmes finos de espessura 200 nm, enquanto que os dados de Al-Ewaisi *et al.* [38] são para pastilha com 13 mm de diâmetro e espessura entre 0,4 e 0,5 mm, ambos utilizaram a técnica de resfriamento rápido para a síntese das ligas. Lembrando que em relação a liga  $\text{SnSe}_9$  (assim como o Se), foram feitas medidas utilizando o material na forma pó.

Tabela 4.8: Valores para a energia de gap óptico  $E_g$ , para transições diretas ( $n = 2$ ) e indiretas ( $n = 1/2$ ). Comparação com valores encontrados na literatura.

Material	$E_g(\text{eV})$		Referência
	$n = 2$	$n = 1/2$	
Se	$1,56 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,03$	Este trabalho
SnSe <sub>9</sub>	$1,51 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,02$	
Se <sub>92</sub> Sn <sub>8</sub>	-	1,12	[38]
Se <sub>92</sub> Sn <sub>8</sub>	-	1,03	[35]
Se <sub>94</sub> Sn <sub>6</sub>	-	1,16	
Se <sub>96</sub> Sn <sub>4</sub>	-	1,25	
Se <sub>98</sub> Sn <sub>2</sub>	-	1,40	

## Capítulo 5

### Conclusão

No presente trabalho, a liga semicondutora amorfa SnSe<sub>9</sub> foi o objeto de estudo. A seguir serão apresentadas as conclusões obtidas (para valores obtidos vide apêndice B).

Foi possível sintetizar a liga SnSe<sub>9</sub>, na forma de pó, utilizando a técnica MM, que envolve menos processos quando comparada à técnica de resfriamento rápido que é amplamente usada na literatura. Desta forma a MM é uma técnica mais simples e com menor custo do ponto de vista de aplicação industrial.

Através da técnica DRX, foram obtidos dados estruturais da liga que revelaram o caráter amorfo. A técnica de EXAFS também constata a amorfização do material, onde a magnitude da transformada de Fourier ( $|TFk\chi(k)|$ ) apresentou apenas uma camada de coordenação, pelo fato de haver apenas ordenamento de curto alcance.

A partir da determinação dos cumulantes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ , aplicando o modelo E (utilizando o ARTEMIS), obteve-se informações sobre a estrutura atômica local, como números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias, desordens e assimetrias (térmica e estrutural) das funções de distribuição de pares parciais  $g_{ij}(r, T)$  (inclusive reconstruindo-a) e anarmonicidade do potencial de pares interatômicos efetivo, sendo possível comparar com dados da literatura para outras ligas baseadas em selênio. O primeiro cumulante permitiu verificar uma inversão de comportamento entre os pares Se-Se e Se-Sn, em termos das distâncias interatômicas médias variando com a temperatura.

O efeito fotoacústico permitiu investigar as propriedades ópticas do material. O sinal de absorção óptica, assim como a energia do *gap* óptico (através do método de McLean) foram obtidos a partir da configuração de espectroscopia fotoacústica e comparados com alguns valores da literatura. Desta comparação, e dos resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que a liga SnSe<sub>9</sub> é aplicável em sensores ópticos que trabalham na faixa do IV-p – 700 a 1400 nm – como, receptores de IV, fotointerruptores e fotorefltores e módulos de comunicação irDA (Infrared Data Association) e de receptores de controle remoto.

## 5.1 Projetos Futuros

1. Realizar medidas de Difração de Raio X (DRX) utilizando luz Síncrotron, a fim de obter o fator de estrutura total da liga  $\text{SnSe}_9$ .
2. Obter informações vibracionais através da técnica de Espectroscopia Raman.
3. Realizar medidas de DSC (Differential Scanning Calorimetry) a fim de obter propriedades térmicas, coletando informações como temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea e calores específicos.
4. Obter a difusividade térmica através da montagem experimental baseada no efeito fotoacústico.
5. Produzir filmes da liga  $\text{SnSe}_9$ , para investigar propriedades estruturais e ópticas.
6. Investigar propriedades estruturais, térmicas, ópticas de sistemas com Se e Sn para ligas calcogênicas amorfas em diferentes composições.

## Referências

- [1] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company – EUA, 1956.
- [2] F. W. Lytle. *J. Synchrotron Rad.*, 6:123-134, 1999.
- [3] Y. Fukuda, T. Watanabe, T. Wakimoto and S. Miyaguchi. *Synth. Met.*, 111-112:1-6, 2000.
- [4] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat. *Polym Int.*, 55:572-582, 2006.
- [5] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssen and K. Leo. *Nature*, 459:234, 2009.
- [6] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldaman and H. Mattoussi. *Nature Mat.*, 4:435-446, 2005.
- [7] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim and Y. Kim. *Adv. Mat.*, 22:3076-3080, 2010.
- [8] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendl and V. Bulovic. *Nature Photon.*, 7:13-23, 2013.
- [9] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. *J. Phys.*, 100:468-471, 1996.
- [10] F. C. Hsu, J.Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan and M. K. Wu. *PNAS*, 105:14262-14264, 2008.
- [11] Y. Xia, F. Huang, X. Xie and M. Jiang. *EPL J.*, 86:37008, 2009.
- [12] Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, S. Zhang, B. Xu and B. R. Zhao. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:235702, 2009.
- [13] M. C. Siqueira. *Síntese, Determinação de Propriedades Físicas e Aplicações como Fotodetector Híbrido da Liga GaSe<sub>9</sub>*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná (2015).
- [14] M. C. Siqueira, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, K. D. Machado, S. F. Stolf, J. C. Lima and C. M. Poffo. *J. of Appl. Phys.*, 116:083514, 2014.
- [15] M. C. Siqueira, K. D. Machado, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, J. P. M. Serbena and I. A. Hümmelgen. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 447:233-237, 2016.

- [16] M. C. Siqueira, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, K. D. Machado and S. F. Stolf. *J. Chem. Phys.*, 142:054504, 2015.
- [17] T. K. Todorov, S. Singh, D. M. Bishop, O. Gunawan, Y. S. Lee, T. S. Gershon, K. W. Brew, P. D. Antunez and R. Haight. *Nature Commun.*, 8:682, 2017.
- [18] Y. Di, Q. Zeng, C. Huang, D. Tang, K. Sun, C. Yan, Y. Wang, S. Ke, L. Jiang, X. Hao, Y. Lai and F. Liu. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 186:130-135, 2018.
- [19] Asfandiyar, T. R. Wei, Z. Li, F. H. Sun, Y. Pan, C. F. Wu, M. U. Farooq, H. Tang, F. Li, B. Li and J. F. Li. *Sci. Reports*, 7:43262, 2017.
- [20] Z. G. Chen, X. Shi, L. D. Zhao and J. Zou. *Prog. Mat. Sci.*, 97:283-346, 2018.
- [21] T. M. Sakr, M. Korany and K. V. Katti. *J. Drug Del. Sci. and Tech.*, 46:223-233, 2018.
- [22] K. Morigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. Imperial College Press - EUA, 1999.
- [23] C. Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*. LTC Editora - Brasil, 2006.
- [24] R. N. A. Maia, M. C. Siqueira, R. M. T. Araujo, K. D. Machado and S. F. Stolf. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 426:43-46, 2015.
- [25] T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. L. Foulgoc, C. Meneghini, J. F. Viens and A. Villeneuve. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 256&257:353-360, 1999.
- [26] K. D. Machado, M. C. Siqueira, C. M. Poffo, J. C. Lima, S. M. Souza and E. A. Cotta. *Sol. St. Commun.*, 152:1604-1608, 2012.
- [27] A. Zakery and S. R. Elliott. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 330:1-12, 2003.
- [28] A. F. Ioffe and A. R. Regel. *Prog. Semicond.*, 4:237-291, 1960.
- [29] N. Sharma, S. P. Singh and S. Kumar. *Pramana J. Phys.*, 69:681-686, 2007.
- [30] A. Sharma, A. Kumar and N. Mehta. *Measurement*, 75:69-75, 2015.
- [31] H. Kumar and N. Mehta. *Mat. Chem.and Phys.*, 134:834-838, 2012.
- [32] A. Sharma and N. Mehta. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 59:10101-10108, 2012.
- [33] A. Sharma and S. Kumar. *J. of All. and Comp.*, 506:710-714, 2010.

- [34] O. A. Lafi, M. M. A. Imran, M. K. Abdullah and S. A. Al-Sakhel. *Thermo. Acta.*, 560:71-75, 2013.
- [35] M. M. A. Imran. *Optoelectron. and Adv. Mat.*, 1:176-181, 2007.
- [36] S. T. Lee, M. J. Kim, G. G. Lee, S. G. Kim, S. Lee, W. S. Seo and Y. S. Lim. *Curr. Appl. Phys.*, 17:732-737, 2017.
- [37] N. Sharma, S. P. Singh and S. Kumar. *J. Optoelectron. and Adv. Mat.*, 9:2016-2018, 2007.
- [38] M. A. Al-Ewaisi, M. M. A. Imran, O. A. Lafi and M. W. Kloub. *Phys. B*, 405:2643-2647, 2010.
- [39] G. Bunker. *Introduction to XAFS A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press - Reino Unido, 2010.
- [40] M. Newville. *Local and Thermodynamic Measurements of Dilute Binary Alloys Using XAFS*, Tese de Doutorado, University of Washington (1995).
- [41] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid. *Ver. Mod. Phys.*, 53:769-806, 1981.
- [42] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti and F. Rocca. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 345&346:7-15, 2004.
- [43] B. Ravel and M. Newville. *J. of Synchrotron Rad.*, 12:537-541, 2005.
- [44] G. Dalba and P. Fornasini. *J. of Synchrotron Rad.*, 4:243-255, 1997.
- [45] M. Vaccari and P. Fornasini. *J of Synchrotron Rad.*, 13:321-325, 2006.
- [46] A. G. Bell. *Am. J. Sci.*, 20:305-324, 1880.
- [47] A. M. Mansanares. *Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1991).
- [48] N. Cella. *Contribuição por Espectroscopia Fototérmica ao Estudo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais Orgânicos e Inorgânicos*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1990).

- [49] J. P. Monchalin, L. Bertrand, G. Rousset and F. Lepoutre. *J. os Appl. Phys.*, 56:190-210, 1984
- [50] A. Rosencwaig and A. Gersho. *J. Appl. Phys.*, 47:64, 1976.
- [51] F. A. McDonald and G. C. Wetsel Jr. *J. Appl. Phys.*, 12:23135, 1978
- [52] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand. *J. Appl. Phys.*, 54:2383, 1983.
- [53] L. C. M. Miranda. *Appl. Optics*, 16:2923-2928, 1982.
- [54] F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, A. C. Bento and J. C. S. Moraes. *J. Appl. Phys.*, 111:014701, 2012.
- [55] T. P. McLean. *Prog. Semiconductors*, 5:55-102, 1960.
- [56] R. J. Elliott. *Phys. Rev.*, 108:1384-1389, 1957.
- [57] C. Suryanarayana. *Prog. Mat. Sci.*, 46:1-184, 2001.
- [58] K. D. Machado, D. F. Sanchez, G. A. Maciel, S. F. Brunatto, A. S. Mangrich and S. F. Stolf. *J. Phys. Condens. Matter*, 21:195406, 2009.
- [59] I. M. Kostrzepa, M. C. Siqueira, K. D. Machado, G. A. Maciel, D. F. Sanchez and S. F. Brunatto *J. Phys. Condens. Matter*, 24:125401, 2012.
- [60] S. Chen, K. Cai and W. Zhao. *Phys B*, 407:4154-4159, 2012.
- [61] H. Liu and L. L. Y. Chang. *J. of All. and Comp.*, 185:183-190, 1992.
- [62] S. R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. Editora da Universidade de São Paulo – Brasil, 2013.
- [63] R. P. Feynman. *Statistical Mechanics A Set of Lectures*. Benjamin/Cummings Publishing Company – EUA, 1982.
- [64] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Mecânica Quântica Moderna*. Bookman Editora Ltda. – Brasil, 2013.
- [65] S. T. Thornton e J. B. Marion. *Dinâmica Clássica de Partículas e Sistemas*. Cengage Learning – Brasil, 2011.
- [66] A. I. Frenkel and J. J. Rehr. *Phys. Rev. B*, 48:585-588, 1993



## Apêndice A

### Modelo de Einstein

Observou-se, para sólidos, nas experiências de Dulong e Petit [62, 63], medindo calor específico molar  $C_V$  (volume constante) a temperatura ambiente, o valor constante de  $3N_A k_B = 6 \text{ cal/mol.K}$  (onde  $N_A$  é a constante de Avogrado) mesmo que para diferentes materiais. Em experiências posteriores, também foi observado o comportamento de  $C_V$  variando com  $T^3$  próximo ao zero absoluto.

Einstein propôs, em 1906, um modelo que considerava um sólido harmônico, ou seja, do ponto de vista microscópico, o sólido é composto por um conjunto de  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais localizados e não-interagentes, de mesma frequência fundamental  $\omega_E$ . As auto-energias são dadas por [62, 63, 64]:

$$E_{n_1, \dots, n_N} = \sum_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E = M \hbar \omega_E + \frac{N}{2} \hbar \omega_E, \quad (\text{A.1})$$

onde  $M = n_1 + \dots + n_N$  é a soma dos números quânticos que representa o número total de quanta de energia no sistema, com  $n_j = 0, 1, 2, \dots$ , para qualquer  $j$ , designa o auto-estado correspondente. Para entender como encontrar a degenerescência dos auto-estados correspondentes a energia  $E_{n_1, \dots, n_N} (= E)$ , vamos entender o problema análogo, de análise combinatória, para o cálculo da distribuição de  $M$  bolas idênticas dentro de  $N$  caixas, apresentado pela figura A.1.

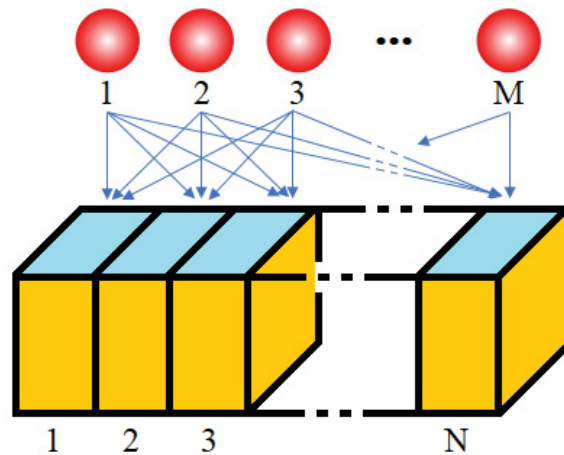


Figura A.1: Ilustração das diferentes formas de se distribuir as bolas dentro das caixas.

Considerando todas as bolas mais as divisórias que definem as caixas, temos  $M + N - 1$  elementos, em que, para descrever todas as configurações possíveis, devemos calcular as permutações, obtendo assim o número de auto-estados acessíveis ao sistema com energia  $E$ , dado por

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!} = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega_E} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega_E} - \frac{N}{2}\right)! (N - 1)!}, \quad (\text{A.2})$$

onde a divisão por  $M!$  se deve ao fato das bolas serem idênticas, e a divisão por  $(N - 1)!$  se deve ao fato das divisórias serem idênticas.

Einstein percebeu que, de forma análoga ao feito por Planck, no problema de radiação de uma cavidade, o fator  $k_B T$ , da lei de equipartição clássica, deveria ser substituído por um fator que levasse em consideração a quantização em energia do problema do oscilador harmônico simples. Portanto, utilizando a fórmula de Stirling, podemos reescrever a equação A.2, como

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E, N) = & \left(\frac{E}{\hbar\omega_E} + \frac{N}{2} - 1\right) \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega_E} + \frac{N}{2} - 1\right) - \left(\frac{E}{\hbar\omega_E} - \frac{N}{2}\right) \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega_E} - \frac{N}{2}\right) \\ & - (N - 1) \ln(N - 1) + O(\ln N, \ln E). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

No limite termodinâmico ( $E, N \rightarrow \infty$ , de forma que  $\frac{E}{N} = u$ ), a entropia por oscilador ( $s$ ) é expressa por

$$\begin{aligned} s(u) = & \lim_{E, N \rightarrow \infty} \frac{k_B}{N} \ln \Omega(E, N) \\ = & \frac{k_B}{\hbar\omega_E} \left[ \left(u + \frac{\hbar\omega_E}{2}\right) \ln \left(\frac{u}{\hbar\omega_E} + \frac{1}{2}\right) - \left(u - \frac{\hbar\omega_E}{2}\right) \ln \left(\frac{u}{\hbar\omega_E} - \frac{1}{2}\right) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

a partir dessa expressão podemos descrever o comportamento termodinâmico do sólido harmônico de Einstein. Da equação de estado para a temperatura ( $\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}$ ), podemos isolar  $u$ , obtendo assim a equação A.5 que é a equação de estado para a energia interna por oscilador em função da temperatura, onde  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$  é a temperatura de Einstein.

$$u = \frac{1}{2} \hbar\omega_E + \frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1}. \quad (\text{A.5})$$

No limite de altas temperaturas ( $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow 0$ ), expande-se o termo  $\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$  da equação A.5 em série de potências (até primeira ordem), obtendo  $u \rightarrow k_B T$ , que é o

resultado clássico. Já no limite de baixas temperaturas ( $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow \infty$ ), obtém-se a energia quântica de ponto zero, dada por  $u \rightarrow \hbar\omega_E/2$ . O calor específico é dado por

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2}, \quad (\text{A.6})$$

no limite de altas temperaturas, recupera-se o resultado clássico obtido por Dulong e Petit,  $c_V \rightarrow k_B$  (unidimensional). A baixas temperaturas, há um comportamento de decaimento exponencial, diferente do observado experimentalmente (varia com  $T^3$ ),

$$c_V \rightarrow k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right).$$

Debye demonstrou, posteriormente, que é necessário incluir interações entre os osciladores quânticos do modelo de Einstein, assim, recuperando a curva esperada, para baixas temperaturas, do calor específico.

Até o momento, o modelo de Einstein foi descrito dentro do formalismo para *ensemble* microcanônico (*ensemble* NVE). Vamos considerar agora que, o sólido harmônico de Einstein esteja em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ . Portanto no formalismo para *ensemble* canônico (*ensemble* NVT), utilizando a equação A.1, a função canônica de partição ( $\mathcal{Z}$ ) é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{n_j\}} \exp(-\beta E) = \sum_{\{n_j\}} \exp\left[-\sum_{j=1}^N \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega_E\right] \\ &= \sum_{\{n_j\}} \prod_{j=1}^N \exp\left[-\left(n_j + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega_E\right], \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

em que  $\beta = 1/k_B T$ , como não há termos de interação, o produtório resulta em

$$\mathcal{Z} = \left\{ \sum_n \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega_E\right] \right\}^N = Z_0^N, \quad (\text{A.8})$$

onde

$$Z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \beta \hbar \omega_E\right] = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega_E}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} = \frac{z^{1/2}}{1 - z}, \quad (\text{A.9})$$

sendo  $z = e^{-\beta \hbar \omega_E} = e^{-\frac{\theta_E}{T}}$ .

Visando obter as equações utilizadas neste trabalho, o modelo de Einstein será analisado agora por outro ponto de vista, utilizando o formalismo do operador densidade [63, 64], que descreve quantitativamente situações físicas em relação a *ensembles*. Primeiramente considerando a interação vibracional entre dois vizinhos de massas  $m_1$  e  $m_2$ , em que a massa reduzida do sistema é  $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ , via potencial anarmônico dado por

$$V(r) = \frac{1}{2} \kappa_0 (r - r_0)^2 + \kappa_3 (r - r_0)^3 + \dots, \quad (\text{A.10})$$

onde  $\kappa_0$  é a constante elástica,  $\kappa_3$  a constante anarmônica e  $r_0$  a posição do mínimo do potencial, será considerado apenas os dois primeiros termos da equação A.10. Definindo a expansão térmica da rede  $a(T) = \langle r - r_0 \rangle$ , em que  $\langle \dots \rangle$  representa a média térmica, escolhe-se o valor nulo para a média térmica do desvio de  $(r - r_0)$

$$0 = \langle x \rangle = \langle (r - r_0) - \langle r - r_0 \rangle \rangle = \langle (r - r_0) - a \rangle. \quad (\text{A.11})$$

O Halmiltoniano  $H$  do sistema é descrito por uma aproximação ao Hamiltoniano harmônico  $H_0$  considerando uma perturbação anarmônica, sendo dado pela equação A.12:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) = H_0 + V(a) + \delta V(x), \quad (\text{A.12})$$

onde  $p$  é o momento do sistema. A fim de elucidar os termos da equação A.12, faz-se uma expansão dos termos de  $V(r)$  (equação A.10), em função de  $x$  ( $r - r_0 = x + a$ )

$$V(x + a) = \left[ \frac{1}{2} \kappa_0 + 3\kappa_3 a \right] x^2 + \left[ \frac{1}{2} \kappa_0 a^2 + \kappa_3 a^3 \right] + [(\kappa_0 a + 3\kappa_3 a^2)x + \kappa_3 x^3]. \quad (\text{A.13})$$

Os termos da equação A.13 foram propositalmente separados desta forma. Note que pensando nas forças (via  $-\nabla_x V$ ), o primeiro colchete está relacionado à força de mola (termo harmônico, ou seja,  $-\kappa x$ ) e está inserido em  $H_0$ , o segundo colchete é o termo que sobra quando  $x = 0$ , portanto  $V(a)$ , independente de  $x$  e por último o terceiro colchete está relacionado com a parte anarmônica da força de mola, ou seja, uma perturbação ao termo harmônico, sendo  $\delta V(x)$ . Desta forma, obtemos os seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned} \kappa_e^E &= \kappa_0 + 6\kappa_3 a = \mu \omega_E^2, \\ V(a) &= \frac{1}{2} \kappa_0 a^2 + \kappa_3 a^3, \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\delta V(x) = (\kappa_0 a + 3\kappa_3 a^2)x + \kappa_3 x^3,$$

onde  $\kappa_e^E$  é a constante de mola efetiva.

Utilizando operações que envolvam a matriz densidade é possível calcular toda a informação fisicamente relevante que pode ser obtida a respeito do *ensemble* em questão. Os elementos da matriz densidade serão escritos usando, como base, os autoestados  $\{|n\rangle\}$  do operador  $H_0$ , ou seja,  $\langle n'|\rho_0|n\rangle$ . A média sobre o *ensemble* do operador  $H_0$  é dada por

$$[H_0] = \sum_n \langle n|\rho_0|n\rangle \langle n|H_0|n\rangle = \text{Tr}(\rho_0 H_0). \quad (\text{A.15})$$

Note que, nesse sistema, a energia interna é  $U = [H_0]$ . Relaciona-se o operador densidade com a entropia  $S$  deste sistema de acordo com a seguinte definição [64]:

$$S \equiv -k_B \text{Tr}[\rho \ln(\rho)], \quad (\text{A.16})$$

a equação A.16 é também conhecida como entropia de Von Neumann. Seguindo a definição da segunda lei da termodinâmica, é necessário maximizar esta entropia. Lembrando que, para um operador  $A$  qualquer,  $\text{Tr}(A) = \sum_k A_{kk}$  e que as variações da entropia serão  $\delta S = 0$ , utiliza-se então a equação de Euler com condições auxiliares [65], em que as equações de restrição do problema são

$$\begin{aligned} \varphi_1(\rho'_{kk}) &= \sum_k \rho'_{kk} E_k - [H_0], \\ \varphi_2(\rho'_{kk}) &= \sum_k \rho'_{kk} - \text{Tr}(\rho), \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

onde  $E_k$  são os autovalores do operador  $H_0$ ,  $\rho'_{kk}$  são os elementos da diagonal principal de  $\rho'_0$  com valores restritos e  $\text{Tr}(\rho) = \sum_k \rho_{kk} = 1$  que é a condição de normalização para matriz densidade. Da equação A.16, temos que  $S = -k_B \sum_k \rho'_{kk} \ln(\rho'_{kk})$ , portanto o resultado de  $\delta S$  é dado por

$$\delta S = -k_B \sum_k [\ln(\rho'_{kk}) + 1 + \beta' E_k + \gamma] \delta \rho'_{kk} = 0, \quad (\text{A.18})$$

em que  $\beta' = \beta$  (uma vez que  $U = [H_0]$ ) e  $\gamma$  são os multiplicadores Lagrange. Uma variação arbitrária somente será possível se o termo dentro dos colchetes for nulo, de forma que  $\rho_{kk}$  (sem ' por conveniência) agora depende dos multiplicadores de Lagrange ( $\rho_{kk} = e^{-\beta E_k - (\gamma+1)}$ ). Usando a condição de normalização, elimina-se  $\gamma$ , assim temos

$$\rho_{kk} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \Rightarrow \rho_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0}. \quad (\text{A.19})$$

Note que  $Z_0$  foi dado pela equação A.9.

Estabelecida a relação entre a função canônica de partição e a matriz densidade (equação A.19), é possível generalizar tal relação agora para o operador  $H$ , em que se obtém

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \quad (\text{A.20})$$

onde  $Z$  é a função canônica de partição em relação ao operador  $H$ . Note que, do denominador da equação A.19 e do traço de uma matriz, as funções canônicas de partição podem ser obtidas por  $Z_0 = \text{Tr}(e^{-\beta H_0})$  e  $Z = \text{Tr}(e^{-\beta H})$ . Utilizando a aproximação em primeira ordem da teoria de perturbação termodinâmica [63, 66], é possível calcular a média, a desordem e a assimetria do desvio de  $(r - r_0)$  ( $\langle x \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$  e  $\langle x^3 \rangle$  respectivamente):

$$0 = \langle x \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} x)}{Z} \approx \frac{\text{Tr}(\delta \rho x)}{Z_0}, \quad (\text{A.21a})$$

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} x^2)}{Z} \approx \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H_0} x^2)}{Z_0}, \quad (\text{A.21b})$$

$$\sigma^{(3)} = \langle x^3 \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} x^3)}{Z} \approx \frac{\text{Tr}(\delta \rho x^3)}{Z_0}, \quad (\text{A.21c})$$

sendo que o termo  $\delta \rho$  é uma perturbação ao operador  $e^{-\beta H_0}$ , estando relacionado com  $\delta V(x)$  por [63, 66]:

$$\delta \rho = - \int_0^\beta e^{-\beta H_0} \delta \tilde{V}(\beta^*) d\beta^*, \quad (\text{A.22})$$

em que  $\delta \tilde{V}(\beta) = e^{\beta H_0} \delta V(x) e^{-\beta H_0}$ .

Utilizando a equação A.21b, obtém-se a desordem do sistema, em que será necessário o uso dos operadores de criação  $\hat{a}^\dagger$  e aniquilação  $\hat{a}$  do oscilador harmônico, cujas propriedades a serem utilizadas são:  $\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$ ,  $\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$ ,  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ ,  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$  e  $\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle$ , onde  $\hat{n}$  é o operador número. Lembrando do operador posição,  $x = \sqrt{\hbar/2\mu\omega_E} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$ , então temos

$$\langle x^2 \rangle = \frac{(\hbar/2\mu\omega_E) \sum_n e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega_E} \langle n | 2\hat{n} + 1 | n \rangle}{\sum_n e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega_E}} = \frac{(\hbar/2\mu\omega_E) \sum_n e^{-n\beta\hbar\omega_E} (2n+1)}{\sum_n e^{-n\beta\hbar\omega_E}}, \quad (\text{A.23})$$

que finalmente resulta na equação A.24, parte térmica do cumulante  $C_2^E$  (equação 2.29).

$$\sigma^2 = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega_E}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}} = \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \Theta_E} \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right), \quad (\text{A.24})$$

onde  $\omega_E = k_B \Theta_E / \hbar$ .

A fim de obter assimetria do sistema, é necessário resolver a integral da equação A.22 porém, primeiramente vamos aplicá-la nas equações A.21a e A.21c de forma geral, calculando os traços das matrizes em questão a partir de duas propriedades do traço:  $\text{Tr}(\Sigma A) = \Sigma \text{Tr}(A)$  e  $\text{Tr}(\lambda A) = \lambda \text{Tr}(A)$ . Obtemos a seguinte integração:

$$\begin{aligned} \langle x^m \rangle &= -\frac{1}{Z_0} \int_0^\beta \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | \delta \tilde{V}(\beta^*) x^m | n \rangle d\beta^* \\ &= -\frac{1}{Z_0} \sum_{n,n'} e^{-\beta E_n} \int_0^\beta \langle n | e^{\beta^* H_0} \delta V(x) e^{-\beta^* H_0} | n' \rangle d\beta^* \langle n' | x^m | n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Onde foi aplicado o operador  $\sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|$  entre  $\delta \tilde{V}(\beta^*)$  e  $x^m$ . Temos que os autovalores dos operadores  $e^{\pm \beta^* H_0}$  são  $e^{\pm \beta^* E_n}$ , sendo valores pertencentes aos reais ( $\mathbb{R}$ ), portanto, o resultado de  $\langle x^m \rangle$  será

$$\langle x^m \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_{n,n'} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_{n'}}}{E_n - E_{n'}} \langle n | \delta V(x) | n' \rangle \langle n' | x^m | n \rangle. \quad (\text{A.26})$$

Considerando  $\delta V(x) \approx \kappa_0 a x + \kappa_3 x^3$ ,  $m = 1$  ou  $3$ ,  $n' > n$  e levando em conta a hermiticidade de  $\delta V(x)$  e  $x^m$ , a partir do operador posição, os elementos de matriz possíveis são

$$\begin{aligned} \langle n | x | n+1 \rangle &= \sigma_0 (n+1)^{1/2}, \\ \langle n | x^3 | n+1 \rangle &= 3\sigma_0^3 (n+1)^{3/2}, \\ \langle n | x^3 | n+3 \rangle &= \sigma_0^3 [(n+1)(n+2)(n+3)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

onde  $\sigma_0 = \sqrt{\hbar/2\mu\omega_E}$ . Note que  $E_{n+m} - E_n = m\hbar\omega_E$  (para  $n \neq 0$ ) e lembrando que  $z = e^{-\beta\hbar\omega_E}$ , como  $\delta V(x)$  depende de  $a$ , utiliza-se a equação A.21a, a fim de defini-la.

$$0 = \langle x \rangle = -\frac{(2/\hbar\omega_E)}{\sum_n z^n} \sum_n z^n (1-z) \{ [\kappa_0 a \sigma_0^2 (n+1)] + [3\kappa_3 \sigma_0^4 (n+1)^2] \}, \quad (\text{A.28})$$

portanto, resolvendo a equação A.28,  $a(T)$  fica

$$a(T) = -\frac{3\kappa_3}{\kappa_0} \sigma_0^2 \frac{1+z}{1-z} = -\frac{3\kappa_3}{\kappa_0} \sigma^2. \quad (\text{A.29})$$

A assimetria do sistema, partindo da equação A.26 e utilizando as relações A.27 e A.29, é dada por

$$\begin{aligned} \langle x^3 \rangle &= -\frac{(2/\hbar\omega_E)}{\sum_n z^n} \sum_n z^n \{ (1-z^3) [\kappa_3 \sigma_0^6 (n+1)(n+2)(n+3)/3] \\ &\quad + (1-z) [3\kappa_0 a \sigma_0^4 (n+1)^2 + 9\kappa_3 \sigma_0^6 (n+1)^3] \}, \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

que finalmente resulta na equação A.31, parte térmica do cumulante  $C_3^E$  (equação 2.30).

$$\begin{aligned}\sigma^{(3)} &= -\frac{\kappa_3 \hbar^2}{\mu^3 \omega_E^4} \frac{1 + 10e^{-\beta \hbar \omega_E} + e^{-2\beta \hbar \omega_E}}{2(1 - e^{-\beta \hbar \omega_E})^2} \\ &= \frac{\kappa_3 \hbar^6}{\mu^3 k_B^4 \theta_E^4} \left\{ \frac{3}{2} \left[ \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right) \right]^2 - 1 \right\}.\end{aligned}\tag{A.31}$$

A tabela A.1 mostra as identidades que foram usadas para resolução das séries calculadas pelas equações A.9, A.23, A.28 e A.30, lembrando que  $z < 1$ .

Tabela A.1: Séries e suas correspondentes funções que foram utilizadas para as resoluções das equações apresentadas.

Série	Função
$\sum_n z^n$	$\frac{1}{1-z}$
$\sum_n n z^n$	$\frac{z}{(1-z)^2}$
$\sum_n (n+1)^2 z^n$	$\frac{1+z}{(1-z)^3}$
$\sum_n (n+1)^3 z^n$	$\frac{1+4z+z^2}{(1-z)^4}$
$\sum_n (n+1)(n+2)(n+3) z^n$	$\frac{6}{(1-z)^4}$



## Apêndice B

### Resultados obtidos

Tabela B.1: Listagem dos resultados obtidos neste trabalho e suas respectivas páginas.

Parâmetro	Resultado (Se-Se)	Resultado (Se-Sn)	Página
$N_E$	$1,96 \pm 0,07$	$0,35 \pm 0,06$	
$C_{2,est}^E (\times 10^{-3} \text{ \AA}^2)$	$1,5 \pm 0,5$	$3,7 \pm 3,1$	
$C_{3,est}^E (\times 10^{-3} \text{ \AA}^3)$	$0,10 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,2$	
$\Theta_E$ (K)	$371 \pm 10$	$477 \pm 32$	29
$\kappa_e^E$ (eV/\AA <sup>2</sup> )	$9,6 \pm 0,5$	$19,2 \pm 2,6$	
$\nu_E$ (THz)	7,7	9,9	
$\kappa_3$ (eV/\AA <sup>3</sup> )	3,5	-1112	
$C_2^E$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ )	120 K	$3,3 \pm 0,5$	
	160 K	$3,5 \pm 0,5$	
	230 K	$3,9 \pm 0,5$	32
	300 K	$4,5 \pm 0,6$	
$C_3^E$ ( $\times 10^{-3} \text{ \AA}^3$ )	120 K	$0,106 \pm 0,035$	
	160 K	$0,108 \pm 0,041$	
	230 K	$0,112 \pm 0,054$	33
	300 K	$0,119 \pm 0,073$	
$R = C_1^E$ (\AA)	120 K	$2,389 \pm 0,003$	
	160 K	$2,387 \pm 0,002$	
	230 K	$2,383 \pm 0,003$	34
	300 K	$2,388 \pm 0,003$	
Parâmetro	Resultado ( $n = 2$ )	Resultado ( $n = 1/2$ )	Página
$E_g$ (eV)	$1,51 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,02$	36